

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080633

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09C 3/10

(21)Application number : 09-248570

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 12.09.1997

(72)Inventor : TABAYASHI ISAO

INOUE SADAHIRO

KAWAI KAZUNARI

DOI RITSUKO

(54) JET INK AND PRODUCTION OF COLORED MICROPARTICLE DISPERSION FOR JET INK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dispersion which can give a jet ink not problematic in nozzle plugging and having improved long-term dispersion stability by dispersing in an aqueous medium colored microparticles surface-coated with a film-forming resin having quaternized carboxyl groups.

SOLUTION: A colored compound obtained by kneading a pigment, a carboxylic film-forming resin is mixed with an aqueous medium containing water and an organic solvent which can dissolve the film-forming resin and a basic compound to obtain a dispersion wherein colored microparticles composed of the pigment microparticles having a volume-mean particle diameter of 0.5 μm or below and coated with the film-forming resin and having quaternized carboxyl groups on their surfaces are dispersed in the aqueous medium. Next, the organic solvent is removed from this dispersion to obtain a colored microcapsule dispersion type water-base jet ink wherein the rate of an increase in the volume-mean particle diameter of the colored microparticles in a dispersion of a dried ink is 50% or below.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the jet ink in which the coloring particle (d) of which a pigment particle (a) is covered with the film-forming resin (b) which has a carboxyl group, and consists distributes and changes in an aquosity medium (1) — said coloring particle (d) — the front face — the — having the carboxyl group formed into 4 class, and having the volume mean particle diameter of 0.5 micrometers or less — (— the jet ink characterized by 2) "the rate of increase of the volume mean diameter of the coloring particle in the re-dispersion liquid of desiccation ink (d)" being 50 or less %.

[Claim 2] Jet ink according to claim 1 whose amount of the film-forming resin (b) which dissolved into the aquosity medium is 2% or less to ink weight.

[Claim 3] JIETO ink according to claim 1 whose standard-deviation value in "the frequency distribution of the particle diameter of the coloring particle in the re-dispersion liquid of desiccation ink" is 0.15 or less.

[Claim 4] Jet ink according to claim 1 by which the film-forming resin (b) which has a carboxyl group has the acid number of 50-180, and the part or all is made quarternary ammonium salt with the organic amine compound.

[Claim 5] (1) The coloring compound which kneads the film-forming resin (b) which has the (i) pigment and a carboxyl group, and changes (V), (ii) by mixing a basic (iii) compound (c) with the aquosity medium (W) which consists of water and the organic solvent (e) which may dissolve film-forming resin (b) to homogeneity (2) It is covered with the film-forming resin (b) by which a pigment particle (a) has a carboxyl group. The dispersion liquid (X) of the coloring particle from which the coloring particle (d) which has the carboxyl group formed into 4 class distributes and changes to an aquosity medium (W) are manufactured. and the coat front face — the — subsequently (3) The manufacture approach of the dispersion liquid of the coloring particle for jet ink characterized by what an organic solvent (e) is removed for from dispersion liquid (X).

[Claim 6] The manufacture approach according to claim 5 of depositing the film-forming resin (b) which dissolved in the dispersion liquid (X) of a coloring particle into the aquosity medium of the dispersion liquid (X) of a coloring particle by adding the poor solvent of film-forming resin (b) on the front face of a coloring particle (d), and subsequently removing an organic solvent (e) from dispersion liquid (X).

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the dispersion liquid of the coloring particle for jet ink and jet ink. Especially this invention relates to coloring microcapsule distributed aqueous jet ink.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the ink for ink jet record has oily ink and water color ink when it is divided roughly, oily ink has a problem an odor and in respect of toxicity, and is becoming in use [water color ink].

[0003] However, since many of conventional water color ink used water soluble dye as a coloring agent, it had the fault that a water resisting property and lightfastness were bad. Moreover, since the color was dissolving with the molecular level, when printed in the so-called regular papers, such as a copy paper currently generally used in office, the bleeding called a mustache-like feather ring was produced and remarkable deterioration of printing quality had been caused.

[0004] The various proposals of the pitch powder type ink which connotes a coloring agent as ink, or the polymeric latex or the microcapsule of the resin dissolution mold which the so-called water pigment ink was variously proposed [mold] in the past in order to improve the above-mentioned fault, for example, distributed carbon black and an organic pigment, using water soluble resin as a binder-cum-a dispersant are made.

[0005] As the watercolor pigment ink for jet printers, The color particle distributed if possible by the diameter of a particle is called for. As an example of the water color ink of a concrete resin dissolution mold in the patent No. 2512861 official report (1) Fill up 2-roll milling equipment with a pigment and a polymer dispersant, and they carry out; (2) grinding, the dispersing element of a pigment and a polymer dispersant -- obtaining --; -- and (3) this pigment dispersing element The adjustment approach of the water ink for the ink jets containing a pigment which consists of a process distributed in an aqueous carrier medium of having the improved property in JP,3-153775,A a) -- ink jet printing containing the organic solvent c wetting-agent d water which can be diluted with the solid-state pigment formulation b water containing a pigment and carboxyl group content Pori acrylic resin -- service water -- the sex ink constituent is proposed.

[0006] However, these techniques are the effects of the dispersant resin which is dissolving the thing effective in atomization of a pigment, tended to produce the abnormality injection by ink viscosity lifting near a nozzle, and the worst nozzle blinding with moisture evaporation of ink, and were remarkably inferior in the water resisting property of a print.

[0007] There is an advantage of viscosity lifting accompanying moisture evaporation of ink having comparatively little pitch powder type water color ink, and excelling in a water resisting property. Specifically by the ink and JP,62-95366,A containing the urethane polymer latex containing a color, it mixes with the water solution which dissolves a polymer and fat dye and contains a surface active agent further in a water-insoluble nature organic solvent at JP,58-45272,A. A solvent is evaporated after making it emulsify. The color connoted in the polymer particle The coloring matter which the included ink was proposed, and the manufacturing method of the coloring agent aqueous suspension by making boundary tension between the organic solvent at the time of capsulation and water into 10 dynes or less in JP,62-254833,A was proposed, and carried out macro capsulation similarly in JP,1-170672,A Although the recording ink to contain was proposed, it was not necessarily enough, and the distributed stability of the coloring resin distribution object obtained by them had large foaming under the effect of the surface active agent used at the time of capsulation, and was not necessarily enough. [of the injection property of an ink jet]

[0008] Although the image formation ingredient characterized by the particle front face currently distributed in a dispersion medium being covered in JP,3-240586,A by the resin swollen in a dispersion medium was proposed, the phase transition of sol-gel tends to occur near a room temperature, and it was easy to start the abnormalities in injection also with the not necessarily sufficient distributed stability of a particle.

[0009] In the coloring constituent for image recording which contains a pigment and resin in JP,5-247370,A, Although the coloring constituent for image recording with which a pigment is characterized by being insolubility substantially and being the pigment covered with the thin film of the hardening polymer which has a polar group to a dispersion medium is proposed Since the fixing capacity over self-dispersibility and the recording paper is insufficient in this invention for the pigment itself Although distributed stability was excellent as compared with the pigment which becomes indispensable [the resin as a dispersant and a binder], therefore is not covered with a hardening polymer, the injection stability as an ink jet ran short, and the fault that a water resisting property is

inferior has not improved.

[0010] moreover, the ink jet record which contain a pigment, water soluble resin, a water-soluble organic solvent, and water in JP,2-255875,A — service water — in sex ink, the "resin adsorption pigment particle" which water soluble resin fixed by the comparatively weak force on the surface of the pigment distribute in an aqueous medium, and what be dissolved so that it might not stick to a pigment but water soluble resin might become 2 or less % of the weight into said ink further into the aqueous medium be indicate.

[0011] The approach of fixing extent of a pigment front face and adsorption resin of making water soluble resin which was described above sticking to a pigment front face is still inadequate, and the more advanced distributed stability in the inside of the aqueous medium of the "resin adsorption pigment particle" obtained in this way cannot be expected by it.

[0012] And in having used such a "resin adsorption pigment particle", it does not come to combine the outstanding ink jet injection property and the sticking tendency to outstanding recorded media in the place which made the amount of the water soluble resin which does not stick to a pigment even if but is dissolving into said ink 2 or less % of the weight.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem which this invention tends to solve is to offer the coloring microcapsule distributed aqueous jet ink which was excellent in distributed stability with the diameter of a particle, and was excellent in an ink jet injection property and fixing of the capsule particle to recorded media.

[0014]

[Means for Solving the Problem] This invention makes possible the ink jet injection property which is excellent in distributed stability, and does not have nozzle blinding, either, and was stabilized, without killing the description of pitch powder type water color ink excellent in printing quality, a water-resisting property, and lightfastness.

[0015] this invention person etc. does not make resin stick to a pigment particle, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem. That the distributed stability in the inside of ink improves more by covering, the coloring particle by which the pigment particle was covered with resin (it may be hereafter called a coloring microcapsule) After drying except for the solvent object of the ink which is distributing having specific particle diameter and its coloring particle in ink, when it distributes on the same solvent object anew, before and behind that The effective thing was found out when it was made for there to be no fluctuation in the particle diameter of the coloring particle currently distributed in a liquid medium.

[0016] As a means for making it the appearance, this invention person etc. is making the film-forming [which has not covered the pigment in ink] resinous principle which it was free and was dissolved into the quantitative range which does not affect regurgitation stability and contributes to fixing of the capsule particle to recorded media, and came to solve the above-mentioned technical problem.

[0017] As a result of becoming the "coloring microcapsule" which is fixing extent still more advanced than adsorption when water soluble resin which was more specifically described above covers a pigment with self-water-dispersion film-forming resin not using the "resin adsorption pigment particle" which fixed by the comparatively weak force on the surface of the pigment, it found out that the distributed stability to the aqueous medium of a more advanced pigment component could be attained.

[0018] And when the amount of the water soluble resin which this "coloring microcapsule" does not stick to a pigment, but is dissolving into said ink as aqueous jet ink distributed to the aqueous medium was made below into 2 mass %, from the case where a "resin adsorption pigment particle" is used, it finds out that it can do with the thing excellent in both the ink jet injection property and the sticking tendency to recorded media, and came to complete this invention.

[0019] That is, this invention offers the next invention. In the jet ink in which the coloring particle (d) of which a pigment particle (a) is covered with the film-forming resin (b) which has a carboxyl group, and consists distributes and changes in an aqueous medium (1) — said coloring particle (d) — the front face — the — having the carboxyl group formed into 4 class, and having the volume mean particle diameter of 0.5 micrometers or less — (— the jet ink characterized by 2) "the rate of increase of the volume mean diameter of the coloring particle in the re-dispersion liquid of desiccation ink (d)" being 50 or less %.

[0020] (1) The coloring compound which kneads the film-forming resin (b) which has the (i) pigment and a carboxyl group, and changes (V), (ii) by mixing a basic (iii) compound (c) with the aqueous medium (W) which consists of water and the organic solvent (e) which may dissolve film-forming resin (b) to homogeneity (2) It is covered with the film-forming resin (b) by which a pigment particle (a) has a carboxyl group. The dispersion liquid (X) of the coloring particle from which the coloring particle (d) which has the carboxyl group formed into 4 class distributes and changes to an aqueous medium (W) are manufactured. and the coat front face — the — subsequently (3) The manufacture approach of the dispersion liquid of the coloring particle for jet ink characterized by what an organic solvent (e) is removed for from dispersion liquid (X).

[0021] The jet ink of this invention is the thing of the range whose volume mean particle diameter is 0.01–0.3 micrometers preferably, although "the coloring particle (d) of which a pigment particle (a) is covered with the film-forming resin (b) which has a carboxyl group, and consists" which will be in a distributed condition and exists in the dispersion-medium slack aqueous medium has the volume mean particle diameter of 0.5 micrometers or less.

[0022] In this invention, a coloring particle (d) has a microcapsule particle, a coloring microcapsule, or the case where it is only called a microcapsule.

[0023] In order to stabilize and use it by the ink jet using a pigment, it is necessary to conquer the nozzle blinding

which ink dries and produces in a nozzle end face. Condensation of pigment particles tends to produce the ink obtained by the technique of carrying out stable distribution of the pigment particle by adsorption with moisture evaporation, using conventional water soluble resin as a pigment agent. Once condensation of a pigment particle arises, even if it adds and carries out humidity of water or the same ink to it again, it will become impossible to re-distribute again and nozzle blinding will arise as a result. When the dispersion liquid (re-dispersion liquid) redistributed on the same solvent object are prepared after evaporating the solvent object of ink, it can make whether to distribute on the level as the ink which existed from the first with same pigment particle or coloring particle into one scale of the difficulty of carrying out of nozzle blinding.

[0024] As the assessment approach of the state of aggregation of a coloring particle, that what is necessary is just to investigate buildup of particle diameter with time, although buildup (for example, 90% particle size) of mean particle diameter, a median (50% particle size), and a big and rough particle part etc. was mentioned, this invention persons found out mean particle diameter, especially volume mean particle diameter reflecting the correlation with nozzle blinding in accuracy most especially.

[0025] The vocabulary "the rate of increase of the volume mean particle diameter of the coloring particle in the re-dispersion liquid of desiccation ink (d)" rate of increase [which is used on these descriptions] Becoming means $[(S2/S1) - 1] \times 100$. The definition of S2 and S1 is as follows, respectively. namely, the slide glass which prepared the hole (a 14 to 16 mm diameter, 0.4 to 0.8 mm depth of the deepest part) on the front face — or Jet ink 10microl is put into a mini petri dish (thing of the shape of a cylinder of a 14 to 16 mm diameter, and ten to 15 mm height). This is left for seven days under the ambient atmosphere of the temperature of 25 degrees C, and 20% of relative humidity, ink is dried, and 10ml pure water is made to re-distribute after that the dry ink which exists in said hole (it dilutes 1000 times.). The volume mean particle diameter of the coloring particle (d) contained in the diluted re-dispersion liquid (only henceforth "the re-dispersion liquid of desiccation ink") is measured; and the measured value is set to S2. On the other hand, the same ink 10microl as the above-mentioned jet ink is diluted with 10ml pure water as a blank (it dilutes 1000 times.). The volume mean particle diameter of the coloring particle (d) contained in the diluent is measured, and the measured value is set to S1.

[0026] although the thing of well-known common use can be used for measurement of the particle diameter of these coloring particle (d) — this invention — setting — Leeds and — It is desirable to use the micro truck grading-analysis meter (LEEDS AND NORTHRUP, MICRO ULTRAFINE ANALYZER) by the North lap company.

[0027] The jet ink of this invention says that whose "rate of increase of the volume mean particle diameter of the coloring particle in the re-dispersion liquid of desiccation ink (d)" is 50 or less %. As for the rate of increase concerned, it is desirable that it is 40 or less %, and it is desirable also especially on effectiveness that they are inside or 20% or less.

[0028] In order to perform said two trials, as for each ink, sampling from the same container is desirable. In this invention, in case ink is used, a container can be opened for the first time, and the volume mean diameter of the coloring particle (d) of the ink measured promptly can be set to said blank S1, for example. As for volume mean particle diameter, it is desirable that each is 0.3 micrometers or less also in the case of S2 or the case of S1.

[0029] As for the standard deviation (standard deviation:sd) of the volume particle size in "the frequency distribution of the particle diameter of the coloring particle in the re-dispersion liquid of desiccation ink (d)", it is desirable that it is made to carry out to 0.1 or less also in 0.15 or less. The thing with desirable also under said conditions of S1 it being this range is natural.

[0030] The becoming vocabulary means the frequency distribution of the particle diameter of the coloring particle (d) in "frequency distribution of particle diameter of coloring particle in re-dispersion liquid of desiccation ink (d)" "the re-dispersion liquid of desiccation ink" which is used on these descriptions and which was already defined. Suitably, the frequency distribution of volume particle size are used.

[0031] By this invention, SI unit is adopted as a system of units, and weight is indicated as mass.

[0032] The coloring microcapsule with which ink covered not only the thing of this invention but "pigment with the film-forming resin which does not dissolve in a dispersion medium", and "the free pigment particle which is not dissolved in the dispersion medium which is not covered with film-forming resin", "Have not covered the pigment. It may consist of the free film-forming pitch powder particle" and "the film-forming resin which dissolved in the dispersion medium" which does not dissolve in a dispersion medium and a dispersion medium, a desiccation inhibitor used further if needed, a penetrating agent, etc.

[0033] In order to solve the above mentioned technical problem, in this invention In the jet ink in which the coloring particle (d) of which a pigment particle (a) is covered with the film-forming resin (b) which has a carboxyl group, and consists distributes and changes in an aqueous medium (1) — said coloring particle (d) — the front face — the — having the carboxyl group formed into 4 class, and having the volume mean particle diameter of 0.5 micrometers or less and (2) "the rate of increase of the volume mean particle diameter of the coloring particle in the re-dispersion liquid of desiccation ink (d)" are 50 or less %.

[0034] In this invention, it is effective to suppose un-existing the film-forming resin which dissolved in the dispersion-medium slack aqueous medium, or to make it exist in tolerance in the above-mentioned ink configuration as a more concrete means.

[0035] It is desirable to make it the film-forming resin which dissolved in the dispersion-medium slack aqueous medium decrease as much as possible as the means, and, as for the amount, it is desirable to carry out to below 2 mass % to ink weight.

[0036] however, when it be comparatively difficult to make under into 0.01 mass % the resinous principle which

dissolve into ink among coat formation resin, it became so and ink be print by the recording paper, the fixing capacity over the recording paper of the microcapsule particle in the ink layer form on a recording paper front face and the bonding strength of microcapsule particles be insufficient, consequently it be presume that it be easy to produce the fault that endurance, such as friction of a print, be inferior.

[0037] On the contrary, although the fixing capacity over the recording paper of the microcapsule particle in the ink layer formed on a recording paper front face and the bonding strength of microcapsule particles will increase when ink is printed by the recording paper if the resinous principle which dissolves into ink among coat formation resin exceeds 2 mass % In addition to the fault that time amount, i.e., time amount until the water resisting property immediately after printing is discovered, until dissolved film-forming resin insolubilizes in the record paper becomes long, coat formation resin is compared with water soluble resin, such as a macromolecule dispersant. It is easier to produce the blinding accompanying the moisture evaporation by the nozzle end face, and easy to produce the fault that ink jet injection stability gets worse.

[0038] The resinous principle which dissolves into ink among coat formation resin [make / more preferably / 0.01 to 2 mass %, and / for example, / it / 0.1 - 1 mass %] When ink is printed by the recording paper, while endurance, such as friction of the increase of the bonding strength of the fixing capacity and the microcapsule particles to the recording paper of the microcapsule particle in the ink layer formed on a recording paper front face and a print, improves The blinding accompanying the moisture evaporation by the nozzle end face is also lost, and ink jet injection stability improves substantially.

[0039] In addition, the film-forming resinous principle which dissolves into ink expresses with content the absolute magnitude contained in ink (it may be hereafter called content absolutely).

[0040] In this invention, an aquosity medium means the medium which contains an organic solvent and other additives for water and water if needed as a principal component. In this invention, it is desirable to choose the appearance which does not dissolve film-forming resin as much as possible, chemical composition, the mass rate of a constituent, etc. as a dispersion-medium slack aquosity medium of ink.

[0041] That what is necessary is just resin which forms a coat, film-forming resin is limited to neither natural resin nor synthetic resin, various film-forming resin can use it, for example, styrene resin, acrylic resin, polyester system resin, and polyurethane system resin are mentioned. In ordinary temperature, although the resin concerned is constructing the bridge, it may have bridge formation of the reversible property which will be in the condition of not constructing a bridge, with heat.

[0042] A thing like ionomer resin shows the behavior of bridge formation of this reversible property. However, film-forming resin has desirable film-forming resin in which thermoplasticity is substantially shown by the line, and the thing without a heat dependency by which permanent bridge formation is carried out is not desirable.

[0043] However, in order to stabilize and distribute a coloring microcapsule in an aquosity medium, film-forming needs to have the high property of a hydrophilic property, and, for the reason, a lot of film-forming resin will often dissolve it into ink. In this case, the resin which is dissolving may promote condensation of a microcapsule by long-term storage according to the bridge formation between particles in accordance with getting twisted to the resin layer which has covered the microcapsule. Moreover, when ink jet record is performed, it lifting-comes to be easy of the abnormalities in injection with viscosity lifting of the ink accompanying the moisture evaporation by the nozzle end face, and adhesion of the ink concentrate to the nozzle circumference.

[0044] As the above-mentioned abnormalities in injection, there are abnormalities in the regurgitation, nozzle blinding, etc. of ink.

[0045] On the other hand, when the hydrophilic property of film-forming resin is low, the distributed stability in the inside of the aquosity medium of the coloring microcapsule which covered the pigment with film-forming resin becomes lower.

[0046] Then, it is desirable to enable stable distribution in a presser foot and the aquosity medium concerned for the dissolution to the aquosity medium of film-forming resin at the minimum.

[0047] In order to make stability distribute a coloring microcapsule in an aquosity medium, using a surfactant, a dispersant, etc., there is no hydrophilic property from the first, or the approach of using scarce film-forming resin may also have it, but if it carries out from the point that a coloring image discovers the more excellent water resisting property, or a point with good regurgitation stability, it is desirable to prepare [which contains neither a surfactant nor a dispersant] like.

[0048] It is good to use the film-forming resin which neutralized with the neutralizer and obtained the resin which may be distributed to an aquosity medium by neutralization as an approach of preparing like which does not contain this surfactant, dispersant, etc., for example. Typically as film-forming resin which neutralized with the neutralizer and obtained the resin which may be distributed to an aquosity medium by neutralization, the film-forming resin which comes to neutralize the resin which may be distributed to an aquosity medium by neutralization by the base by the base is mentioned. In this invention, this resin that does not borrow assistance, such as a surfactant and *****, but can also distribute ** to stability only by itself at an aquosity medium may be called self-water-dispersion resin.

[0049] It is desirable to use the self-water-dispersion resin which neutralized it by the base as film-forming resin in this invention using the resin which has the acid number, for example.

[0050] The type of film-forming resin which has an acid radical is film-forming resin (b) which has a carboxyl group. the carboxyl group of the front face where the coloring particle (d) of which a pigment particle (a) is covered with the film-forming resin (b) which has a carboxyl group, and consists touches the aquosity medium of the film-forming

resin (b) which has covered the pigment particle (a) — mainly — the — stable distribution is carried out into an aqueous medium by forming 4 class and becoming a salt, the [of the amount of carboxyl groups as which the film-forming resin (b) which has a carboxyl group is determined with the acid number] — it can become water soluble resin and self-water-dispersion resin with extent formed into 4 class. However, the effectiveness of this invention is the thing of a proper when it is that the film-forming resin (b) which exists in a pigment particle (a) front face does not dissolve in an aqueous medium substantially, i.e., self-water-dispersion resin.

[0051] The acid numbers of desirable resin are 10–280.

[0052] The thing of the acid numbers 50–180 is used especially preferably.

[0053] In addition, the number of milligrams (mg) of the potassium hydroxide (KOH) which needs the acid number to neutralize 1g of resin is said, and it expresses with mg-KOH/g (a unit is outlined hereafter.). Such resin can be obtained by neutralizing all or a part of acid number of resin of said specific acid number, for example.

[0054] In this case, it is desirable to make it pH of ink set to 7.5–9.0.

[0055] Since the hydrophilic property of resin increases remarkably, the coat of the pigment by resin tends to become inadequate by swelling etc. and it becomes easy to produce condensation and nozzle blinding of microcapsule particles when the surface hydrophilic property of a microcapsule particle is scarce, and tends to become inadequate [distributed stability], when the acid number is less than 50, and the acid number exceeds 180, it is unsuitable.

[0056] Since the coat of the pigment of a coloring microcapsule particle tends to become inadequate by swelling etc. and becomes easy to produce condensation and nozzle blinding of microcapsule particles on the other hand when the distributed stability of a coloring microcapsule particle tends to fall when pH of ink is lower than 7.5, and pH exceeds 9.0, it is unsuitable.

[0057] While using the self-water-dispersion resin with which the acid number neutralized it by the base using the resin of 50–180 as film-forming resin in considering as the ink which is doing the 0.01–2 mass % dissolution of a film-forming resinous principle the optimal, the thing from which it was made for pH of ink to be set to 7.5–9.0 shows remarkable effectiveness in this invention.

[0058] Although there is especially no limit, the molecular weight range of film-forming resin is weight average molecular weight, and its 100,000 or less or more 1000 molecular weight range is desirable. Since sufficient coat formation is not made in many cases and it becomes easy to produce nozzle blinding by condensation of microcapsule particles etc. with the molecular weight of film-forming resin being less than 10,000, it is unsuitable.

[0059] Moreover, since the water resisting property of a print also worsens that it is less than 10,000, it is unsuitable.

[0060] In order to fully cover a pigment especially with film-forming resin, 100,000 or less [10,000 or more] have the desirable molecular weight of resin.

[0061] In the case of styrene resin or acrylic resin, the thing of or more 1000 100,000 or less molecular weight is more desirable.

[0062] That it is 100,000 or less [30,000 or more] especially into [10,000 or more] into 100,000 or less has the desirable weight average molecular weight of resin, also when obtaining the more excellent water resisting property.

[0063] In this invention, desirable film-forming resin is styrene resin or (meta) acrylic resin.

[0064] As what that has the acid number and is desirable as resin, the copolymer of at least one monomer chosen from the group which consists of styrene, permutation styrene, and acrylic ester (meta), for example, and acrylic acid (meta) is mentioned.

[0065] As film-forming resin which consists of self-water-dispersion resin which neutralized it by the base by this invention using the resin which has the acid number, the self-water-dispersion resin which neutralized at least the copolymer of at least one monomer chosen from the group which consists of styrene, permutation styrene, and acrylic ester (meta), and acrylic acid (meta) in part by the base is mentioned preferably.

[0066] (Meta) An acrylic acid is the generic name of an acrylic acid and methacrylic acid, and in this invention, although it is good if either is indispensable, more suitable film-forming resin has the structure originating in both an acrylic acid and methacrylic acid.

[0067] What is necessary is to be more few in the ratio of an acrylic acid of the monomer components which have all carboxyl groups, and just to increase the ratio of methacrylic acid more in this invention, in order to lessen more the dissolution into the aqueous medium of the self-water-dispersion resin as film-forming resin, for example.

[0068] That is, the self-water-dispersion resin as optimal film-forming resin is self-water-dispersion resin with which at least one monomer chosen from the group which consists of styrene, permutation styrene, and acrylic ester (meta) was used as the principal component, it is the copolymer of an acrylic acid and methacrylic acid, and more copolymerization of the methacrylic acid than an acrylic acid was carried out and which was neutralized in part at least by the base.

[0069] What is necessary is just to add neutralization, i.e., a base, to the resin which may be distributed to an aqueous medium by neutralization, in order to make pH of ink into basicity.

[0070] A base is used in the suspension process in the manufacture approach (this is explained in full detail behind.) of more desirable aqueous jet ink.

[0071] As a base (in this invention, it may be called a basic compound), alcoholic amines, such as triethanolamine besides alkalis, such as a hydroxide of alkali metal, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and a lithium hydroxide, ammonia, triethylamine, and a morpholine, diethanolamine, and N-methyldiethanolamine, are usable, for example.

- [0072] It is desirable to adopt the volatile-salts radical which is extent which film-forming resin does not decompose as a base and which carries out volatility easily at an elevated temperature.
- [0073] However, when the resin of the high acid number is neutralized more using a stronger base, since the solubility of the film-forming resin in the inside of ink increases more, it is desirable to adjust the strength and the amount (neutralization index) of the base used.
- [0074] Since in the case of high acid-number resin the solubility of the resin to the inside of suspension will increase if the neutralization index by the base becomes high, the amount of the base used is suitably adjusted based on the size of the path which the particulate material of dissolution extent to a solvent object or the water dispersion obtained eventually means.
- [0075] Since the deposition of the resin on the front face of a pigment will become inadequate in the reprecipitation process in the manufacture approach of more desirable aqueous jet ink although the solubility of the resin to water increases if high acid-number resin is neutralized using a strong base, as for the addition of the base in the inside of suspension, it is desirable to carry out the strength of a base and the amount-used (neutralization index) accommodation so that a water-soluble-resin component may not increase.
- [0076] In the case of the water color ink for ink jet record, since an adverse effect is in the blinding of a nozzle, the distributed stability at the time of preservation, and the water resisting property of a print, it is desirable to press down a water-soluble-resin component to the minimum.
- [0077] There are little alcoholic amine and generating especially whose triethanolamine is said water-soluble-resin component in a weak base, and they are the optimal base for preparation of the water color ink for ink jet record.
- [0078] In ink jet record, especially triethanolamines are the alcoholic amine which is a weak base at the blinding of a nozzle, the distributed stability at the time of preservation, and the water resisting property of a print since there are very few adverse effects; and the optimal base.
- [0079] The neutralization index by the base of the suspension process in the manufacture approach of more desirable aqueous jet ink is more than 10 mol % of the acid radical of resin as an example that what is necessary is just more than extent in which the resin which has the acid number of a resin coloring process carries out self-emulsification into suspension.
- [0080] a neutralization index [on this invention and as opposed to the acid radical of film-forming resin] — 100-mol % — below a considerable amount: — desirable — 60-mol % — it carries out to below a considerable amount. a neutralization index [as opposed to / using an alcoholic amine as a base / the acid radical of film-forming resin in especially a desirable thing] — 60-mol % — it is desirable to make it become below a considerable amount.
- [0081] a neutralization index [as opposed to / the film-forming resin which has the acid number in this invention is film-forming resin which has the acid number of the acid number 50 - 180 mg-KOH/g; and / the acid radical of film-forming resin] — 60-mol % — it is desirable to use the self-water-dispersion resin made below into the considerable amount.
- [0082] When the film-forming resin (b) with a carboxyl group which has the acid number of 50-180 is used as a coloring particle (d), that by which the part or all is made quarternary ammonium salt with the organic amine compound is desirable.
- [0083] Especially the more desirable manufacture approach of aqueous jet ink in this invention is not restricted, and each coloring agent of well-known common use can use it. The coloring resin coat which excelled [be / the way which uses a pigment / a twist using a color] in the water resisting property is easy to be obtained.
- [0084] The coloring resin coat excellent in a water resisting property and lightfastness is obtained rather than that of the direction's of coloring microcapsule of this invention using pigment coloring resin particle using a color.
- [0085] Especially the pigment used for the coloring microcapsule distributed aqueous jet ink of this invention is not limited, and each thing of well-known common use can use it. This pigment exists as a pigment particle (a) in the coloring particle (d) in this invention.
- [0086] As a pigment, organic pigments, such as azo pigments, such as inorganic pigments, such as carbon black, black titanium oxide, a titanium white, zinc sulfide, and red ocher, and a phthalocyanine pigment, monoazo, a JISUAZO system, a phthalocyanine pigment, and a quinacridone pigment, etc. are used, for example.
- [0087] Although explained in full detail behind, as a pigment used in order to obtain ink, it is desirable to use any one sort of carbon black, a phthalocyanine pigment, a halogenation phthalocyanine pigment, a quinacridone pigment, a benzimidazolone pigment, a peri non pigment, and the isoindolinone pigment.
- [0088] In obtaining an achromatic color coloring particle division black coloring particle, in order for what is necessary to be just to use the coloring agent which made carbon black or it the subject and to obtain a chromatic color coloring particle, it is desirable to use an organic pigment.
- [0089] When obtaining a color picture, it is desirable to use a chromatic color pigment.
- [0090] The combination of three colors of a cyanogen color (blue), a Magenta color (red), and a yellow color is the need at worst, and color picture formation and the color tone of the pigment used in order to perform especially full color image formation can apply and carry out image formation of the color which has a complementary color relation further in addition to the image formation in the ink of four colors which combined black preferably, and said three colors or four colors.
- [0091] As a cyanogen color pigment, it is desirable that it is a phthalocyanine pigment from a color tone and a weatherproof point. As a phthalocyanine pigment, a non-metal phthalocyanine, a copper phthalocyanine or a chlorination copper phthalocyanine, other various metal phthalocyanines, etc. are specifically mentioned. A copper phthalocyanine is desirable also in these and the C.I. pigment blue 15:4 is more desirable in respect of the color tone

when combining with other color pigments especially, and dispersibility.

[0092] As a Magenta color pigment, it is desirable that it is a quinacridone pigment from a color tone and a weatherproof point. As a quinacridone pigment, dimethyl Quinacridone, dichloro Quinacridone, etc. are specifically mentioned. Also in these, the C.I. pigment red 122 is desirable in respect of the color tone when combining with other color pigments especially, and dispersibility.

[0093] As a yellow color pigment, it is desirable that it is a benzimidazolone pigment from a color tone and a weatherproof point. As a benzimidazolone pigment, the C.I. pigment yellow 120, the C.I. pigment yellow 151, the C.I. pigment yellow 154, the C.I. pigment yellow 156, and the C.I. pigment yellow 175 are specifically mentioned. The C.I. pigment yellow 151 is the most desirable in respect of the color tone when combining with other color pigments also in these, dispersibility, and lightfastness.

[0094] As a black pigment, although there is especially no limit, a color tone and a weatherproof point to its carbon black is desirable.

[0095] The image which obtained by performing color picture formation combining the ink which uses carbon black as a coloring agent, and each ink of at least 3 colors which consist of a phthalocyanine pigment, a quinacridone pigment, and a benzimidazolone pigment does not almost have the color tone change accompanying photofading, and very high image quality stability is acquired.

[0096] Especially the image that especially combined the C.I. pigment blue 15:4 as a phthalocyanine pigment, combined carbon black with the combination and need for the C.I. pigment yellow 151 responding as the C.I. pigment red 122 and a benzimidazolone pigment as a quinacridone pigment, and obtained by performing color picture formation has desirable image quality stability.

[0097] Said each color pigment can be combined and used [independent or], may use the pigment of other classes together if needed, may use it as ink, and may perform color picture formation.

[0098] It is desirable to form an image on recorded media using each aqueous jet ink of neutral colors further in addition to each water color ink which used four sorts of above-mentioned suitable pigments in this invention. Although it is good to use a halogenation phthalocyanine pigment, an imidazolone pigment, a peri non pigment, and an isoindolinone pigment and some which are not coloring microcapsule distributed process input output equipment have it as water color ink of the neutral colors using such a pigment as a pigment of neutral colors as described above, the following are mentioned suitably.

[0099] (A) microcapsule distributed green aqueous jet ink [which contains the coloring microcapsule which covered the halogenation phthalocyanine pigment particle with film-forming resin in an aqueous medium], (B) imidazolone pigment, and peri non — the microcapsule distributed orange aqueous jet ink which contains the coloring microcapsule which covered with film-forming resin the particle of the gap or one sort of pigments which be chosen from a pigment and an isoindolinone pigment in an aqueous medium.

[0100] Also in the ink of these (A) and (B), the thing of the range of 0.01 – 2 mass % has the desirable resinous principle which dissolves into ink among film-forming resin, when combining with each above-mentioned water color ink.

[0101] Although the amount of this pigment used is prepared so that it may become the amount which usually becomes 0.5 – 20 mass % in the ink obtained eventually, although it will not be specified especially if the effectiveness in this invention is attained, it is desirable.

[0102] If the front face is made in part at least with coat formation resin, as for these pigments, it is desirable that all are covered, and although the ratio changes with the specific surface area of a pigment, and thickness of coat resin, resin 0.5 – 2 mass sections are desirable to the pigment 1 mass section. By this invention, since there are very few free pigments by which a resin coat is not carried out into ink, almost all the used pigments can be approximated with said content only as a coloring microcapsule.

[0103] the desirable ink jet record which will be later mentioned if both are used so that a pigment and the film-forming resin which has the acid number may serve as the almost same mass — service water — a more desirable result is obtained in the manufacture approach of sex ink. The case where both are the same mass or a pigment is within the limits of **15% of the mass of the resin concerned as the range is mentioned.

[0104] The organic solvent which is hard to dissolve so that may not dissolve film-forming resin can be included in ink if needed. The organic solvent used for ink is used as a desiccation inhibitor or a penetrating agent as an example.

[0105] A desiccation inhibitor gives the effectiveness of preventing desiccation of the ink in injection nozzle opening of an ink jet, and what has the boiling point more than the boiling point of the indifferent water is used. Although each thing of the well-known common use known conventionally can use it as such a desiccation inhibitor, there is polyhydric alcohol, such as ethylene glycol, propylene glycol, a diethylene glycol, dipropylene glycol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and a glycerol, for example.

[0106] When a glycerol is a desiccation inhibitor, the desiccation prevention effectiveness of having excelled most is shown.

[0107] Even if coat formation resin is carrying out the little dissolution of it into ink, especially a glycerol will be more desirable by being connected by strong hydrogen bond also to it at the point of preventing desiccation by the nozzle end face, at the same time it is connected by hydrogen bond strong against the coat formation resin of a microcapsule particle front face and raises the distributed stability of a microcapsule particle more.

[0108] A penetrating agent adjusts the diameter of a dot on osmosis and the record medium of the ink to a record medium, and has the propylene oxide addition product of alkyl alcohol, such as an ethylene oxide addition product of

alkyl alcohol, such as lower alcohol, such as ethanol and isopropyl alcohol, the ethylene glycol hexyl ether, and diethylene-glycol butyl ether, and the propylene glycol propyl ether, etc. as a penetrating agent, for example.

[0109] In order that the organic solvent excellent in the permeability to a record medium may often destroy a microcapsule and may spoil the stability of ink, Among these, the one mol independent adduct of propylene oxide of especially monoalcohol (k), The monoalcohol 10-40 mol independent addition polymer of propylene oxide of the carbon atomic numbers 1-6 (l), It is possible to maintain the stability of a microcapsule by carrying out the optimum dose activity of at least one or more sorts chosen from the group which consists of three sorts of the monoalcohol one mol independent adduct (m) of ethylene oxide of the carbon atomic numbers 4-8 in ink. It is desirable to choose and use together the matter of two groups each of each group of (k), (l), and (m) especially.

[0110] Although the emulsification distributed defoaming agent of a silicone system can be added not only in the thing of this invention but in aqueosity jet ink for the control of a blot on recorded media, foaming control, and also the improvement in regurgitation stability of ink, it replaces with the emulsification distributed defoaming agent of said silicone system, and especially the activity of each matter of each of said group is effective in it.

[0111] As a monoalcohol one mol independent adduct (k) of propylene oxide, the propylene oxide (one mol) independent adduct of propanol etc. is mentioned, for example.

[0112] As a monoalcohol 10-40 mol independent addition polymer (l) of propylene oxide of these carbon atomic numbers 1-6, the propylene oxide (17.7 mols) addition polymer of a butanol etc. is mentioned, for example.

[0113] As a monoalcohol one mol independent adduct (m) of ethylene oxide, the ethylene oxide (one mol) independent adduct of a butanol, the ethylene oxide (one mol) independent adduct of a hexanol, etc. are mentioned, for example.

[0114] Although it is desirable to be added so that foaming of ink may become min as for the content in the inside of the ink of these (l), (m), and (n) and it is not especially restricted to an ink front face that what is necessary is just to press down an addition on the level which does not carry out layer separation, generally it is the range of 0.01 - 10 mass % extent.

[0115] Among ink, when using as a desiccation inhibitor and using the addition of an organic solvent as one to 80 mass %, and a penetrating agent, it is suitable for it to consider as 0.01 to 10 mass %.

[0116] An organic solvent depending on combination, such as a class of film-forming resin, and concentration or the organic solvent concentration concerned in the inside of an aqueosity medium Since the resin covered to the pigment may be dissolved exceeding 2 mass % and an injection property may be worsened, according to the class of organic solvent, the content in the inside of ink below 2 mass % so that it may become below 1 mass % still more preferably. After taking into consideration the pH range of said ink, it is necessary to control an addition.

[0117] As for the dispersion medium of the ink obtained eventually, it is desirable to consider as the aqueosity medium which consists only of water substantially, excluding substantially the organic solvent (e) which dissolves film-forming resin. the [moreover, / of the coloring particle (d) front face which it is distributing in including in ink the organic solvent (e) which dissolves film-forming resin] — it is desirable to stop low the content which the resin (b) which has the salt structure formed into 4 class does not dissolve and which is included in ink like.

[0118] When there are few formed elements other than the resin concerned, the approach of measuring the component which is dissolving into the ink of the film-forming resin of this invention can make a microcapsule particle able to sediment with an ultracentrifuge, can fully dry a supernatant, and can measure it as a direct nonvolatile matter. Moreover, when the solid content and the high-boiling point organic solvents other than the resin concerned exist in ink so much, a centrifugation object is fully dry, based on the difference in pyrolysis temperature, the ratio of resin and a pigment can be measure in the post heating analysis apparatus, it can convert from the ratio of the resin concerned taught to ink and a pigment, and the amount of resinous principles dissolve into ink can be calculate. The distributed object in an aqueosity medium consists only of a coloring microcapsule, and especially when the free pigment particle which is not covered with film-forming resin nor "neither the particle of only film-forming resin which does not contain a pigment" is included, the latter approach is highly precise and can be measured. When additives, such as a desiccation inhibitor and a penetrating agent, etc. are included in ink, the accuracy of measurement can be increased more by measuring, after carrying out desiccation clearance of the former additive at temperature which a pigment and film-forming resin do not decompose.

[0119] As a concrete method of obtaining the coloring microcapsule distributed aqueosity jet ink of this invention, when covering a pigment using the coat formation resin which has especially the acid number, the following approaches are desirable. According to this approach, the resin distributed in the aqueosity medium and the component originating in a pigment consist only of a coloring microcapsule, and even if it includes whether neither contains at all "the free pigment particle which is not covered with film-forming resin", "the particle of only the film-forming resin which does not contain a pigment", and "dissolved film-forming resin", very very little ink can be obtained easily.

[0120] rather than the approach by the phase inversion emulsify method for add an aqueosity medium, make phase inversion emulsification perform to the thing which made the organic solvent solution of self-water-dispersion resin distribute a pigment particle, and remove the organic solvent concerned, even if the following approaches include whether the particle of only the film-forming resin which do not contain a pigment, and dissolved film-forming resin be include at all, they can obtain further very very little ink more easily.

[0121] [1] The resin coloring process of distributing a pigment at least to the film-forming resin which has the acid number, and obtaining a solid coloring compound.

[2] The suspension process which obtains the pigment suspension which mixes at least water, the organic solvent

which dissolves film-forming resin, a base, and the solid coloring compound obtained at said resin coloring process, and some resin is dissolving at least by distribution.

[3] The reprecipitation process to which the pigment front face in the pigment suspension obtained at said suspension process is made to carry out the deposition of the dissolution resinous principle.

[0122] Specifically, this approach can perform following <1>-<5> in this order.

****1**** Distribute a pigment to the film-forming resin which has the acid number, and obtain a solid coloring compound to it. (Kneading process)

[0123] Using kneading equipments known conventionally, such as a roll, a kneader, and a bead mill, this process is in a solution or the condition by which heating melting was carried out, can make the resin concerned able to distribute a pigment to homogeneity, and can be performed by taking out as a solid-state kneading object (solid coloring compound) eventually.

[0124] It is desirable a distributed means by which the condition that high shearing force is relatively applied among the distributed approaches conventionally learned as a means to distribute a pigment is especially formed when the differential powder of the pigment to the resin concerned is required, and to specifically distribute under high shearing force using 2 rolls.

[0125] ****2**** Mix at least water, the organic solvent which dissolves the resin concerned, a base, and said solid coloring compound, and obtain the pigment suspension which some of resin concerned is dissolving at least by distribution. (Suspension process)

[0126] The organic solvent which dissolves the resin concerned is what functions as a good solvent to the resin concerned. Are and the resin concerned is received. It can choose suitably. For example, aromatic series system solvents, such as chlorine-based solvents, such as alcohols solvents, such as ketones, such as an acetone, dimethyl ketone, and a methyl ethyl ketone, a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, chloroform, and a methylene chloride, benzene, and toluene. It is usable if resin, such as glycol ether system solvents, such as ester solvents, such as ethyl-acetate ester, ethylene glycol monomethyl ether, and ethylene glycol wood ether, and amides, is dissolved.

[0127] the water on which a subject functions as a poor solvent to film-forming resin in the dispersion medium used for this process — it is — ink jet record — service water — in order to use as sex ink, it is desirable to have the purity more than ion exchange water.

[0128] At this process, it is desirable that the mixed liquor of water and an organic solvent is uniform, and when not uniform, it is desirable to make an O/W mold emulsify mechanically, using a surfactant; or to use cosolvent together, to make it equalize, and to use if needed.

[0129] The organic solvent and water which dissolve the resin concerned, and the hydrophilic organic solvent which does not dissolve the resin concerned for the pigment suspension excellent in distributed stability in them only by the base in being difficult to get are used together in part as cosolvent, and you may make it give better emulsion stability. In addition, each the organic solvent and cosolvent which dissolve the resin concerned may use together one sort or two sorts or more.

[0130] In the case of the copolymer of at least one monomer chosen from the group which the resin concerned becomes from styrene, permutation styrene, and acrylic ester (meta), and acrylic acid (meta), at least one or more kinds of combination chosen from alcohols solvents, such as isopropyl alcohol, mainly as cosolvent in ketones, such as a methyl ethyl ketone, is good.

[0131] Although the ratio of this water and organic solvent will not be specified especially if the effectiveness in this invention is attained, its amount from which the weight ratio of water/organic solvent is set to 10 / 1 - 1/1 is desirable.

[0132] According to this process, the film-forming resin which has the acid number which includes a pigment borrows the assistance of an organic solvent and a base, and carries out self-emulsification from a solid coloring compound front face, and the pigment suspension which at least the part is dissolving is obtained.

[0133] When the resin concerned is dissolving in said solvent object thoroughly into suspension, the pigment front face is exposed, but when resin is carrying out self-emulsification, it is thought at least that a part of pigment front face is covered with resin.

[0134] As for the film-forming resin which has the acid number which exists in the front face of a solid coloring compound according to this process, at least a part or all of that acid number is gradually neutralized by the base, and mixture will be in a suspension condition from the solid-state configuration of the compound concerned.

[0135] As the stirring approach for obtaining suspension, each technique of well-known common use can adopt, for example, it can suspend easily using the stirring aerofoil and stirring container of a configuration according to the object besides the stirring aerofoil of the propeller mold of one shaft.

[0136] In obtaining suspension, by mere mixed stirring which big shearing force does not commit, when not atomizing, or when it is comparatively easy to condense a pigment, high shearing force may be given further and a particle may be stabilized. As for re-condensation of a pigment, it is desirable to use the bead loess distribution equipment known for example, a high voltage homogenizer, a trade name Micro fluidizer, or a nano mizer as a disperser in this case few.

[0137] For example, when the pigment suspension comparatively distributed in the diameter of a granule is obtained at the suspension process of <2> as a compound, subsequently the reprecipitation process of <3> can be performed promptly. In using the solid coloring compound using inorganic pigments, such as a case where the solid coloring compound obtained as a compound, using an organic pigment as a pigment is used on the other hand, and carbon black In order to diameter[of a granule]-ize more the pigment particle in the pigment suspension which obtains the

suspension obtained from a former compound between the suspension process of <2>, and the reprecipitation process of <3> from a latter compound since distributed stability is increased more. It is desirable to prepare the process which exposes the suspension concerned and is distributed in the bottom of high shearing force.

[0138] **3** Make a pigment front face carry out the deposition of the film-forming resinous principle which is dissolving into pigment suspension. (Reprecipitation process)

[0139] By carrying out like this, a pigment front face is made to carry out the deposition of the film-forming resinous principle which is dissolving into pigment suspension, and a microcapsule is obtained.

[0140] This process is a process to which the pigment front face in the pigment suspension obtained at said suspension process is made to carry out the deposition of the dissolution resinous principle which exists in the suspension concerned.

[0141] "Reprecipitation" of this process does not mean carrying out separation sedimentation of the particle in the half-capsule condition that a pigment or the dissolution resin concerned stuck to the pigment front face, from the solvent object of suspension. Therefore, what is obtained at this process is coloring particle (coloring microcapsule) aqueous dispersion liquid which is not the mere mixture that the formed element and the liquid component separated clearly but the microcapsule which the dissolution resin concerned and distributed resin covered on the pigment front face distributed stably on the solvent object of suspension.

[0142] That is, the deposition of the dissolution resin to the pigment particle front face where the front face was covered with the free pigment front face and/or self-water-dispersion resin in pigment suspension is performed where the pigment particle by which the front face was covered with a free pigment and/or self-water-dispersion resin is distributed in an aqueous medium.

[0143] The deposition of the dissolution resin to the pigment particle front face where the front face was covered with the free pigment front face and/or self-water-dispersion resin in the pigment suspension of this suspension process can be performed by reducing the solubility of the resinous principle to the aqueous medium of a dissolution resinous principle.

[0144] The approach of carrying out initial-complement abatement of the chemical entity which dissolves the resinous principle contained in initial-complement ***** and the aqueous medium concerned in the poor solvent to the resin concerned in the aqueous medium which is dissolving the resinous principle as an approach of reducing the solubility of the resinous principle to the aqueous medium of a dissolution resinous principle out of a system is common. By carrying out like this, the resin which is dissolving approaches preferentially the front face of a pigment particle where the front face was covered with the front face and/or self-water-dispersion resin of a free pigment particle which are distributed in a system, and it carries out deposition as if it deposits on each front face concerned and is pushed there.

[0145] The deposition of the dissolution resin on the front face of a pigment in the pigment suspension of this suspension process can be easily performed by carrying out by adding the aqueous medium which functions on the pigment suspension which for example, ** at least part, and the film-forming resin concerned are dissolving as a poor solvent to the resin concerned, or carrying out by removing an organic solvent from ** pigment suspension.

[0146] The deposition of the resin to a coloring microcapsule front face can be easily performed by carrying out by adding the aqueous medium by which for example, ** at least part, and the film-forming resin concerned function on the pigment suspension currently dissolved and/or distributed as a poor solvent to the resin concerned, or carrying out by removing an organic solvent from ** pigment suspension.

[0147] However, there are also few aggregates and the approach of performing by adding the aqueous medium which functions on pigment suspension as a poor solvent to the resin concerned is desirable. By dropping an aqueous medium, stirring suspension loosely, it becomes possible to make a pigment front face carry out the deposition (reprecipitation) of the resin certainly of reprecipitation, preventing generating of an aggregate.

[0148] After adding the aqueous medium by which the above-mentioned ** at least part, and the film-forming resin concerned function on the pigment suspension currently dissolved and/or distributed as a poor solvent to the resin concerned in performing the above-mentioned deposition, it is desirable that it is made to carry out by removing an organic solvent from ** pigment suspension.

[0149] Moreover, in order to prevent desiccation of the obtained dispersion liquid, it is desirable to make the desiccation inhibitor exist beforehand in an aqueous medium, or to add after reprecipitation.

[0150] In using the coloring particle dispersion liquid obtained eventually as jet ink, it is made to realize injection which does not have blinding and was stabilized as jet ink.

[0151] In this way, in using the obtained dispersion liquid as recording ink for ink jets, it considers mean particle diameter as submicron order (less than 1 micrometer).

[0152] the coloring particle water dispersion of the submicron order obtained by the coloring particle water dispersion manufacture approach of this invention — ink jet record — service water — when it uses as sex ink, the ink jet fitness excellent in distributed stability and an injection property is shown. Although explained in full detail behind, when applying the coloring particle water dispersion manufacture approach of this invention to this, and the suspension in the suspension process of (2) makes a desiccation inhibitor contain, water color ink is obtained by the suspension and the water dispersion pan which were extremely excellent in distributed stability.

[0153] Thus, although the coloring particle of desired particle diameter is obtained according to the above-mentioned <1> kneading process <2> suspension process <3> reprecipitation process, that mean-particle-diameter range is usually 0.01 or more — less than 1 micrometer.

[0154] **4** Clearance and/or concentration (desolventization process) of the low-boiling point organic solvent

from microcapsule dispersion liquid which were obtained at the reprecipitation process

[0155] Although the coloring particle water dispersion obtained at the reprecipitation process can also be used as it is, it is desirable to perform desolventization, since many coloring particles are in a swelling condition under the effect of the organic solvent which lives together in order to raise preservation stability more, or in order to raise the safety to a fire or a public nuisance more.

[0156] Thus, without destroying by fire, in aiming at a mass production, in a closed system, it can recycle and the removed organic solvent can also be reused.

[0157] All the components originating in the resin used for preparation of that and a pigment serve as aqueous dispersion liquid which consist of a "coloring microcapsule" chiefly, and the coloring particle (coloring microcapsule) aqueous dispersion liquid pass this process of <1>- <4> do not contain substantially three persons of "a free pigment particle", "the particle of only film-forming resin", and "dissolved film-forming resin." However, since it is very difficult to make the film-forming resinous principle which dissolved into zero, as for the content, it is usually common to become more than dispersion-liquid configuration all 0.01 mass [in a component] %.

[0158] In this way, the obtained dispersion liquid usually become substantial only from the coloring microcapsule by which the pigment was covered by film-forming resin, and a dispersion medium. Content of the coloring microcapsule in dispersion liquid is usually made into ten to 40 mass % to the sum total of it and a dispersion medium. Of course, when various additives are included at an old process, it is also contained in dispersion liquid.

[0159] In the jet ink in which the coloring particle (d) which is covered in this invention by the film-forming resin (b) by which a pigment particle (a) has a carboxyl group, and changes distributes and changes in an aqueous medium (1) — said coloring particle (d) — the front face — the — having the carboxyl group formed into 4 class, and having the volume mean particle diameter of 0.5 micrometers or less — (— although the jet ink characterized by 2) "the rate of increase of the volume mean diameter of the coloring particle in the re-dispersion liquid of desiccation ink (d)" being 50 or less % is obtained, it is the point that the ink of such a property can be obtained easily, and it is suitable to adopt the following manufacture approach.

[0160] (1) The coloring compound which kneads the film-forming resin (b) which has the (i) pigment and a carboxyl group, and changes (V), (ii) by mixing a basic (iii) compound (c) with the aqueous medium (W) which consists of water and the organic solvent (e) which may dissolve film-forming resin (b) to homogeneity (2) It is covered with the film-forming resin (b) by which a pigment particle (a) has a carboxyl group. The dispersion liquid (X) of the coloring particle from which the coloring particle (d) which has the carboxyl group formed into 4 class distributes and changes to an aqueous medium (W) are manufactured, and the coat front face — the — subsequently (3) The film-forming resin (b) which dissolved in the dispersion liquid (X) of this coloring particle into the aqueous medium of the dispersion liquid (X) of a coloring particle by adding the poor solvent of film-forming resin (b) is deposited on the front face of a coloring particle (d). Subsequently The manufacture approach of the dispersion liquid of the coloring particle for jet ink characterized by what an organic solvent (e) is removed for from dispersion liquid (X).

[0161] of course, the process of the above (3) — the inside of dispersion liquid (X) — the — when the film-forming resin which formed the carboxyl group (namely, salt structure) formed into 4 class, and dissolved does not exist, or when the distributed stability of the coloring particle (d) currently distributed to dispersion liquid (X) is good, it is good not to dare add the poor solvent of film-forming resin (b), and to also remove an organic solvent (e).

[0162] **5** even when the coloring particle aqueous dispersion liquid of the submicron order hardly included, excluding solvent objects other than water at all obtained according to the ink process aforementioned <4> process remain as it is — fundamental — ink jet record — service water — it can use as sex ink.

[0163] As for the obtained dispersion liquid, it is still more desirable to adjust ink in consideration of distributed stability and an injection property.

[0164] usually, the ink jet record which the filter of a desired particle size was made to pass, filtered, and only the particle smaller than the diameter of a nozzle of an ink jet recording apparatus distributed on the solvent object so that it might mention later — service water — an activity is presented as sex ink.

[0165] Adjustment of ink can add the surfactant for osmosis on pH regulator besides addition of said desiccation inhibitor and permeability organic solvent, and concentration adjustment and viscosity control, and distribution, defoaming and paper, antiseptics, a chelating agent, a plasticizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, etc. if needed, for example. However, various additives need the device of stopping the amount used as much as possible to the minimum for concentration which does not carry out the real dissolution even if it chooses what does not dissolve the film-forming resin which exists in the front face of a coloring microcapsule and may dissolve this resin chiefly, using only the thing of such a property.

[0166] Moreover, in the case of things other than impermeability [like glass a metal, and a film] whose recorded media are (permeability recorded media), other water soluble resin which is different from film-forming resin in extent which does not affect injection stability can also be added.

[0167] Moreover, in order to avoid the nozzle blinding by the big and rough particle etc., centrifugal separation and filter filtration remove a big and rough particle after the desolventization process of <4>, or it usually filters with the filter of a desired particle size after ink adjustment at the ink process of <5>.

[0168] The coloring microcapsule distributed aqueous jet ink of this invention is employable as the printer of the ink jet recording method of well-known common use of for example, a piezo method, a method on demand, etc. Moreover, this ink can be used in case an image is formed in the charge of a recorded material of well-known common use, for example, paper, resin coat paper, the exclusive paper for ink jet record, glass, a metal, a film, pottery, etc.

[0169] The coloring microcapsule distributed aqueous jet ink of this invention is excellent in transparency, color enhancement, and distributed stability, and the application to other general ink, a coating, and a light filter is possible for it in addition to ink jet record.

[0170]

[Embodiment of the Invention] This invention includes the following operation gestalt.

1. Realize stable injection without the blinding of a nozzle which consists of a coloring particle water dispersion smaller than the diameter of a nozzle of an ink jet recording device obtained at the following process, and it is coloring particle distributed aqueous jet ink with good distributed stability at the time of preservation and water resisting property of a print.

[1] The resin coloring process of distributing a pigment at least to the film-forming resin which has the acid number, and obtaining a solid coloring compound.

[2] The suspension process from which the base of the amount from which water, the organic solvent which dissolves film-forming resin, and a water-soluble-resin component serve as the minimum, and the solid coloring compound obtained at said resin coloring process are mixed at least, and coat formation resin obtains a self-moisture handbill and the pigment suspension adjusted so that some resin might dissolve at least.

[3] The reprecipitation process from which deliquor [process] the organic solvent which dissolves resin from said suspension, the pigment front face in the pigment suspension obtained at said suspension process is made to carry out the deposition of the dissolution resinous principle, and it is made for a water-soluble-resin component to serve as the minimum after adding the aqueous medium which functions as a poor solvent to resin.

[0171] 2. Coloring microcapsule distributed aqueous jet ink characterized by being ink which contains coloring microcapsule which covered pigment with self-water-dispersion film-forming resin in aqueous medium, and film-forming resinous principle which dissolves into ink being 0.01 to 2 mass %.

[0172] 3. Coloring microcapsule distributed aqueous jet ink characterized by being ink which contains coloring microcapsule which covered pigment with self-water-dispersion film-forming resin in aqueous medium, and film-forming resinous principle which dissolves into ink being 0.1 to 1 mass %.

[0173] 4. Coloring microcapsule distributed aqueous jet ink in which content is absolutely characterized by being [of the film-forming resinous principle which is ink which contains the coloring microcapsule which covered the pigment with self-water-dispersion film-forming resin in an aqueous medium, and dissolves into ink] 0.01 to 2 mass %.

[0174] 5. Coloring microcapsule distributed aqueous jet ink in which content is absolutely characterized by being [of the film-forming resinous principle which is ink which contains the coloring microcapsule which covered the pigment with self-water-dispersion film-forming resin in an aqueous medium, and dissolves into ink] 0.1 to 1 mass %.

[0175] 6. Ink the above 1, 2, 3, and 4 whose pH is 7.5-9.0, and given in five.

[0176] 7. Ink the above 1, 2, 3, 4, and 5 whose weight average molecular weight self-water-dispersion film-forming resin is 30,000-100,000, and given in six.

[0177] 8. Ink of the above 2, 3, 4, 5, and 6 and 7 publications whose coloring microcapsules perform following process in order, and acquire it.

[1] The resin coloring process of distributing a pigment at least to the film-forming resin which has the acid number, and obtaining a solid coloring compound.

[2] The suspension process from which water, the organic solvent which dissolves film-forming resin, a base, and the solid coloring compound obtained at said resin coloring process are mixed at least, and coat formation resin obtains a self-moisture handbill and the pigment suspension adjusted so that some resin might dissolve at least.

[3] The reprecipitation process to which the pigment front face in the pigment suspension obtained at said suspension process is made to carry out the deposition of the dissolution resinous principle.

[0178] 9. Ink of the above 2, 3, 4, 5, and 6 and 7 publications whose coloring microcapsules perform following process in order, and acquire it.

[1] The resin coloring process of distributing a pigment at least to the film-forming resin which has the acid number, and obtaining a solid coloring compound.

[2] The suspension process from which water, the organic solvent which dissolves film-forming resin, a base, and the solid coloring compound obtained at said resin coloring process are mixed at least, and coat formation resin obtains a self-moisture handbill and the pigment suspension adjusted so that some resin might dissolve at least.

[3] The reprecipitation process to which the deposition of the dissolution resinous principle is carried out by reducing the solubility of the resinous principle to the aqueous medium of a dissolution resinous principle on the pigment front face in the pigment suspension obtained at said suspension process.

[0179] 10. Ink of the above 2, 3, 4, 5, and 6 and 7 publications whose coloring microcapsules perform the following process in order, and acquire it.

****1**** The resin coloring process of distributing a pigment at least to the film-forming resin which has the acid number, and obtaining a solid coloring compound.

****2**** The suspension process from which water, the organic solvent which dissolves film-forming resin, a base, and the solid coloring compound obtained at said resin coloring process are mixed at least, and coat formation resin obtains a self-moisture handbill and the pigment suspension adjusted so that some resin might dissolve at least.

****3**** The reprecipitation process to which the pigment front face in the pigment suspension which added the aqueous medium which functions on the pigment front face in the pigment suspension obtained at said suspension process as a poor solvent to dissolution resin, removed the organic solvent from the suspension concerned, and was obtained at said suspension process is made to carry out the deposition of the dissolution resinous principle.

[0180] 11. Ink of the above 2, 3, 4, 5, and 6 and 7 publications whose coloring microcapsules perform the following process in order, and acquire it.

1 The resin coloring process of distributing a pigment at least to the film-forming resin which has the acid number, and obtaining a solid coloring compound.

2 The suspension process from which water, the organic solvent which dissolves film-forming resin, a base, and the solid coloring compound obtained at said resin coloring process are mixed at least, and coat formation resin obtains a self-moisture handbill and the pigment suspension adjusted so that some resin might dissolve at least.

3 The reprecipitation process to which the deposition of the dissolution resinous principle carries out by reducing the solubility of the resinous principle to the aqueous medium of a dissolution resinous principle on the pigment front face in the pigment suspension which deliquored the organic solvent which dissolves resin from the suspension concerned, and was obtained at said suspension process after adding the aqueous medium which functions on the pigment front face in the pigment suspension obtained at said suspension process as a poor solvent to dissolution resin and carrying out coat formation.

[0181] 12. Ink the above 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, and 10 using both so that a pigment and the film-forming resin which has the acid number may serve as mass the same mass and whose pigment mass is **15% of the mass of the resin concerned, and given in 11.

[0182] 13. 60-mol% of an acid radical of the resin with which self-water-dispersion film-forming resin has the acid radical of the acid number 50 - 180 mg-KOH/g — ink the above 2, 3, 4, 5, and 6 neutralized by the neutralization index below a considerable amount, and given in seven.

[0183] 14. the resin with which the film-forming resin which has the acid number has the acid radical of the acid number 50 - 180 mg-KOH/g — it is — a base — 60-mol% of an acid radical — ink the above 1, 8, 9, and 10 neutralized so that it may become a neutralization index below a considerable amount, and given in 11.

[0184] 15. In Jet Ink in which Coloring Particle (D) of which Pigment Particle (a) is Covered with Film-forming Resin (B) Which Has Carboxyl Group, and Consists Distributes and Changes in Aqueous Medium (1) — said coloring particle (d) — the front face — the — having the carboxyl group formed into 4 class, and having the volume mean particle diameter of 0.5 micrometers or less — (— the jet ink characterized by 2) "the rate of increase of the volume mean diameter of the coloring particle in the re-dispersion liquid of desiccation ink (d)" being 50 or less %.

[0185] 16. Jet ink of 15 above-mentioned publication whose amount of the film-forming resin (b) which dissolved into the aqueous medium is 2% or less to ink weight.

[0186] 17. Jet ink of the above 15 and 16 publications whose standard-deviation values in "the frequency distribution of the particle diameter of the coloring particle in the re-dispersion liquid of desiccation ink (d)" are 0.15 or less.

[0187] 18. Jet ink of the above 15 and 16 and 17 publications by which the film-forming resin (b) which has a carboxyl group has the acid number of 50-180, and the part or all is made quaternary ammonium salt with the organic amine compound.

[0188] 19. Coloring Compound Which Kneads Film-forming Resin (B) Which Has (1) and (I) Pigment and Carboxyl Group, and Changes (V), (ii) by mixing a basic (iii) compound (c) with the aqueous medium (W) which consists of water and the organic solvent (e) which may dissolve film-forming resin (b) to homogeneity (2) It is covered with the film-forming resin (b) by which a pigment particle (a) has a carboxyl group. The dispersion liquid (X) of the coloring particle from which the coloring particle (d) which has the carboxyl group formed into 4 class distributes and changes to an aqueous medium (W) are manufactured, and the coat front face — the — subsequently (3) The manufacture approach of the dispersion liquid of the coloring particle for jet ink characterized by what an organic solvent (e) is removed for from dispersion liquid (X).

[0189] 20. The manufacture approach of 19 above-mentioned publication of depositing the film-forming resin (b) which dissolved in the dispersion liquid (X) of a coloring particle into the aqueous medium of the dispersion liquid (X) of a coloring particle by adding the poor solvent of film-forming resin (b) on the front face of a coloring particle (d), and subsequently removing an organic solvent (e) from dispersion liquid (X).

[0190] 21. Ink the above 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, and 19 using the monoalcohol one mol independent adduct of propylene oxide, and given in 20.

[0191] 22. Ink the above 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, and 20 using the monoalcohol 10-40 mol independent adduct of propylene oxide of the carbon atomic numbers 1-6, and given in 21.

[0192] 23. Ink the above 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, and 21 which comes to contain the monoalcohol one mol independent adduct of ethylene oxide of the carbon atomic numbers 4-8, and given in 22.

[0193] 24. The monoalcohol one mol independent adduct of propylene oxide, At least two or more chosen from the group which consists of a monoalcohol 10-40 mol independent addition polymer of propylene oxide of the carbon atomic numbers 1-6 and a monoalcohol one mol independent adduct of ethylene oxide of the carbon atomic numbers 4-8 are contained. Ink of unstated above 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, and 22 and 23 publications.

[0194] 25. Ink the above 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, and 23 whose pigments are any one sort of carbon black, a phthalocyanine pigment, a halogenation phthalocyanogen pigment, a quinacridone pigment, a benzimidazolone pigment, a peri non pigment, and the isoindolinone pigment, and given in 24.

[0195] 26. The manufacture approach of the jet ink of 19, 20, 21, 22, 23, 24, and 25 publications including the

process which removes the big and rough particle exceeding 0.5 micrometer from dispersion liquid.

[0196] It is as follows, when the case where the gestalt of suitable operation of this invention is applied to the ink for ink jet record is made into an example and it explains.

(1) To the film-forming styrene-(meta) acrylic-acid copolymer resin of weight average molecular weight 10,000-100,000 which has the acid numbers 50-180 based on a carboxyl group, use 2 rolls, distribute a pigment, and obtain a solid coloring compound.

[0197] A methyl ethyl ketone to the organic solvent of a low-boiling point which dissolves water and said resin (2) Mainly Isopropyl alcohol is used together as a water-soluble organic solvent of a low-boiling point which functions as cosolvent to said water and methyl ethyl ketone. as a base -- 60-mol% of the acid radical of said film-forming resin -- as the alcoholic amine of the amount which is sufficient for making self-water-dispersion said film-forming resin used as the neutralization index below a considerable amount, and a desiccation inhibitor The solution which contains a glycerol respectively and which uses water as the main solvent object is prepared, the chip of the solid coloring compound of the above (1) is mixed to it, and pigment suspension is obtained by stirring to it. More suitably, it atomizes further so that high shearing force can be given and there may be no re-condensation about suspension using the nano mizer (trademark) which is the disperser from which more sufficient suspension condition is acquired.

[0198] (3) Stirring pigment suspension, the water solution containing a glycerol is dropped and obtain the aqueosity dispersion liquid which the component originating in a pigment and film-forming resin becomes only from a with an or more 0.01 mean particle diameter [less than 1 micrometer] coloring particle (coloring microcapsule) substantially. Content of the film-forming resinous principle which is dissolving into these dispersion liquid is made into 0.1 to 1 mass %.

[0199] (4) From the obtained coloring particle aqueosity dispersion liquid, distill off a methyl ethyl ketone and isopropyl alcohol and consider as the ink base.

[0200] (5) the filtration after adding the drugs for ink adjustment to the ink base and adjusting concentration and physical properties to it -- carrying out -- the coloring microcapsule concerned -- pigment conversion -- 0.5 to 20 mass %, and ink jet record of pH 7.5-11 -- service water -- consider as sex ink. Content of the film-forming resinous principle which is dissolving into this ink is also made into 0.1 to 1 mass %.

[0201]

[Example] Next, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained still more concretely. In addition, the "section" in the following examples expresses the "mass section." In addition, in the example etc., the particle diameter of a coloring particle (coloring microcapsule) was described above. "Leeds and the micro truck grading-analysis meter by North lap company were used. Moreover, in measuring volume mean particle diameter S2 of the above-mentioned coloring particle, the slide glass which prepared the hole which defined by the description in any case on the front face was used.

[0202] Example 1 (example of Magenta ink)

The 2 roll kneading object of quinacridone pigment 8 section and the styrene-acrylic-acid-methacrylic acid resin (styrene / acrylic-acid / methacrylic acid =77/10/13; molecular weight 50,000 and acid number 160) 8 section 16 section It put into the mixed solution of the water 46 section, the glycerol 4 section, the triethanolamine 1.7 section (50 mol % considerable amount of an acid radical), the methyl-ethyl-ketone 18 section, and the isopropyl alcohol 8 section, and stirred at the room temperature for 3 hours, distributed processing was further performed by pressure 98MPa using the disperser nano mizer (nano mizer company make), and pigment suspension was obtained.

[0203] In the suspension 93.7 obtained section, stirring, the mixed liquor of the glycerol 6 section and the water 69 section was dropped at the rate of 5ml/m, and the Magenta color coloring particle water dispersion was obtained. Some of methyl ethyl ketones, isopropyl alcohol, and water were distilled off for the obtained capsule liquid using the rotary evaporator, and the last Magenta color coloring particle water dispersion was obtained.

[0204] add the glycerol 3 section which is a desiccation inhibitor, and the propylene glycol propyl ether 5 section which is a penetrating agent to this water distribution object 92 section, and use 1 - micrometer filter after adjust and stir so that concentration may become 2.7 mass % by pigment conversion of the coloring microcapsule in ink -- a fault -- carry out -- ink jet record -- service water -- it considered as sex ink.

[0205] The microcapsule in the obtained water color ink had the mean particle diameter of 0.15 micrometers, and the pH was 8.4. After drying the sediment which the microcapsule particle was made to sediment on the centrifugal conditions of acceleration 9.8 km/s 2-3 hours, and was obtained using the ultracentrifuge in water color ink in 105-degree C oven for 140 hours and considering only as film-forming resin and a pigment, when it asked for the ratio of resin and a pigment with thermal-analysis equipment and asked only for the film-forming pitch dissolved into ink, it was 0.4 mass %.

[0206] The propylene oxide addition polymer (17.7 propylene oxide average addition mols) of a butanol was fully agitated 0.1 *****s in this ink 100 section, and ink was obtained. The microcapsule in the obtained water color ink had the mean particle diameter of 0.15 micrometers, and the pH was 8.4.

[0207] This ink had neither after the storage for one year, nor an aggregate at a room temperature, stable distribution was shown, printing using a piezo type ink jet printer is further stable from the above-mentioned ink which does not add the propylene oxide addition polymer of the above-mentioned butanol, the obtained print did not have a blot, either, a vivid Magenta color (printing concentration 1.30) was shown, and the printing concentration after the recording paper immediately after printing is moreover immersed in purified water for 24 hours is completely changeless printing before at 1.30.

[0208] Example 2 (example 2 of Magenta ink)

The ethylene glycol hexyl ether was fully agitated 1 ***** in the ink 100 section of an example 1, and ink was obtained.

[0209] The microcapsule in the obtained water color ink had the mean particle diameter of 0.15 micrometers, and the pH was 8.4. When asked for the film-forming pitch dissolved into ink like an example 1, it was 0.6 mass %.

[0210] This ink had neither after the storage for one year, nor an aggregate at the room temperature, stable distribution was shown, and printing using a piezo type ink jet printer was further stable, and remarkably quickly more nearly momentary than the example 1 on the recording paper as compared with the desiccation immediately after printing. The obtained print shows a moderate blot, and is excellent in the smoothness of the solid printing section as compared with the ink and the example 1 which do not contain the propylene oxide addition polymer of the above-mentioned butanol and which changed the example 1 like, the vivid Magenta color (printing concentration 1.35) was shown, and the printing concentration after the recording paper immediately after printing is moreover immersed in purified water for 24 hours was completely changeless printing before at 1.35.

[0211] Example 3 (example of cyanogen ink)

C. The 2 roll kneading object of eight sections [of I. pigment blue 15:4], and the styrene-acrylic-acid-methacrylic acid resin (styrene / acrylic-acid / methacrylic acid =77/10/13; molecular weight 50,000 and acid number 160) 8 section 16 section It put into the mixed solution of the water 46 section, the glycerol 4 section, the triethanolamine 1.7 section (50 mol % considerable amount of an acid radical), the methyl-ethyl-ketone 18 section, and the isopropyl alcohol 8 section, and stirred at the room temperature for 3 hours, distributed processing was further performed by pressure 98MPa using the disperser nano mizer (nano mizer company make), and pigment suspension was obtained.

[0212] In the suspension 93.7 obtained section, stirring, the mixed liquor of the glycerol 6 section and the water 69 section was dropped at the rate of 5ml/m, and the cyanogen color coloring particle water dispersion was obtained. Some of methyl ethyl ketones, isopropyl alcohol, and water were distilled off for the obtained capsule liquid using the rotary evaporator, and the last cyanogen color coloring particle water dispersion was obtained.

[0213] add the glycerol 3 section which is a desiccation inhibitor, and the propylene glycol propyl ether 5 section which is a penetrating agent to this water distribution object 92 section, and use 1 - micrometer filter after adjust and stir so that concentration may become 2.5 mass % by pigment conversion of the coloring microcapsule in ink — a fault — carry out — ink jet record — service water — it considered as sex ink.

[0214] The microcapsule in the obtained water color ink had the mean particle diameter of 0.17 micrometers, and the pH was 8.6. When asked for the film-forming pitch dissolved into ink like an example 1, it was 0.2 mass %.

[0215] This ink had neither after the storage for one year, nor an aggregate at the room temperature, stable distribution was shown, printing using a piezo type ink jet printer was stable, the obtained print did not have a blot, either, the vivid cyanogen color (printing concentration 1.30) was shown, and the printing concentration after the recording paper immediately after printing is moreover immersed in purified water for 24 hours was completely changeless printing before at 1.30.

[0216] Even if it left the obtained ink for room temperature environmental one year with glassware, as a result of dispersibility is good, and there is also no generating of an aggregate and carrying out an injection trial using a piezo type ink jet printer, there was also no nozzle blinding, and stable injection was possible, the obtained regular paper print was skillful, and it excelled also in the water resisting property.

[0217] Example 4 (example of yellow ink)

C. The 2 roll kneading object of eight sections [of I. pigment yellow 151], and the styrene-acrylic-acid-methacrylic acid resin (styrene / acrylic-acid / methacrylic acid =77/10/13; molecular weight 50,000 and acid number 160) 8 section 16 section It put into the mixed solution of the water 46 section, the glycerol 4 section, the triethanolamine 1.7 section (50 mol % considerable amount of an acid radical), the methyl-ethyl-ketone 18 section, and the isopropyl alcohol 8 section, and stirred at the room temperature for 3 hours, distributed processing was further performed by pressure 98MPa using the disperser nano mizer (nano mizer company make), and pigment suspension was obtained.

[0218] In the suspension 93.7 obtained section, stirring, the mixed liquor of the glycerol 6 section and the water 69 section was dropped at the rate of 5ml/m, and the yellow color coloring particle water dispersion was obtained. Some of methyl ethyl ketones, isopropyl alcohol, and water were distilled off for the obtained capsule liquid using the rotary evaporator, and the last yellow color coloring particle water dispersion was obtained.

[0219] add the glycerol 3 section which is a desiccation inhibitor, and the propylene glycol propyl ether 5 section which is a penetrating agent to this water distribution object 92 section, and use 1 - micrometer filter after adjust and stir so that concentration may become 3.3 mass % by pigment conversion of the coloring microcapsule in ink — a fault — carry out — ink jet record — service water — it considered as sex ink.

[0220] The microcapsule in the obtained water color ink had the mean particle diameter of 0.18 micrometers, and the pH was 8.4. When asked for the film-forming pitch dissolved into ink like an example 3, it was 0.5 mass %.

[0221] This ink had neither after the storage for one year, nor an aggregate at the room temperature, stable distribution was shown, printing using a piezo type ink jet printer was stable, the obtained print did not have a blot, either, vivid yellow (printing concentration 1.17) was shown and the printing concentration after the recording paper immediately after printing is moreover immersed in purified water for 24 hours was completely changeless printing before at 1.17.

[0222] Even if it left the obtained ink for room temperature environmental one year with glassware, as a result of dispersibility is good, and there is also no generating of an aggregate and carrying out an injection trial using a piezo type ink jet printer, there was also no nozzle blinding, and stable injection was possible, the obtained regular paper

print was skillful, and it excelled also in the water resisting property.

[0223] Example 5 (example of black ink)

The 2 roll kneading object of eight sections [of carbon black], and the styrene-acrylic-acid-methacrylic acid resin (styrene / acrylic-acid / methacrylic acid =77/10/13; molecular weight 50,000 and acid number 160) 8 section 16 section It put into the mixed solution of the water 46 section, the glycerol 4 section, the triethanolamine 1.7 section (50 mol % considerable amount of an acid radical), the methyl-ethyl-ketone 18 section, and the isopropyl alcohol 8 section, and stirred at the room temperature for 3 hours, distributed processing was further performed by pressure 98MPa using the disperser nano mizer (nano mizer company make), and pigment suspension was obtained.

[0224] In the suspension 93.7 obtained section, stirring, the mixed liquor of the glycerol 6 section and the water 69 section was dropped at the rate of 5ml/m, and the black color coloring particle water dispersion was obtained. Some of methyl ethyl ketones, isopropyl alcohol, and water were distilled off for the obtained capsule liquid using the rotary evaporator, and the last black color coloring particle water dispersion was obtained.

[0225] add the glycerol 3 section which is a desiccation inhibitor , and the propylene glycol propyl ether 5 section which is a penetrating agent to this water distribution object 92 section , and use 1 - micrometer filter after adjust and stir so that concentration may become 3.7 mass % by pigment conversion of the coloring microcapsule in ink -- a fault -- carry out -- ink jet record -- service water -- it considered as sex ink .

[0226] The microcapsule in the obtained water color ink had the mean particle diameter of 0.09 micrometers, and the pH was 8.5. When asked for the film-forming pitch dissolved into ink like an example 1, it was 0.6 mass %.

[0227] This ink has neither after the storage for one year, nor an aggregate at a room temperature, stable distribution was shown, printing using a piezo type ink jet printer is stable, the obtained print does not have a blot, either, the black (printing concentration 1.32) near pure black was shown, and, as for the printing concentration after the recording paper immediately after printing is moreover immersed in purified water for 24 hours, concentration increased rather by 1.35 as compared with printing before.

[0228] In addition, the volume mean particle diameter of the coloring particle in the ink immediately after preparation in each example, "the rate of increase of the volume mean particle diameter of the coloring particle in the re-dispersion liquid of desiccation ink", and the standard deviation (sd) of volume particle size were expressed collectively below.

[0229] Moreover, even if each of each ink of the above-mentioned example filled up the container with the thing immediately after preparation, and the thing immediately after preparation, sealed them and left them for one year at the room temperature, it was extent which can be regarded as there being no change of volume mean particle diameter.

[0230]

[A table 1]

表 1

	調製直後のインク		乾燥インクの再分散液		体積平均粒径の増加率 [(S2/S1)-1] ×100 (%)
	体積平均 粒 径 S 1 (μm)	体積粒径 の 標準偏差 (sd1)	体積平均 粒 径 S 2 (μm)	体積粒径 の 標準偏差 (sd2)	
実施例 1	0. 15	0. 05	0. 20	0. 09	33
2	0. 15	0. 06	0. 20	0. 10	33
3	0. 17	0. 07	0. 18	0. 06	6
4	0. 18	0. 08	0. 21	0. 10	17
5	0. 09	0. 02	0. 09	0. 03	0

[0231]

[Effect of the Invention] the coloring particle in the coloring particle water dispersion obtained by the coloring particle water dispersion manufacture approach of this invention -- the diameter of a particle -- it is -- very -- distributed stability -- excelling -- **** -- for example, ink-jet record -- service water -- the ink-jet injection property which is excellent in distributed stability, and does not have nozzle blinding, either, and was stabilized makes possible, without killing the features of pitch powder type water color ink excellent in printing quality, a water resisting property, and lightfastness, if it applies to sex ink.

[0232] The coloring microcapsule distributed aqueous jet ink of this invention does so the exceptional remarkable technical effectiveness of the rate of increase of the volume mean particle diameter of the coloring particle in the re-dispersion liquid of desiccation ink becoming 50% or less, and excelling in distribution stability with the passage of time as a result, and excelling the film-forming resinous principle which dissolves into ink also in an injection

property and the image sticking tendency to recorded media since it was made to become below 2 mass %.
[0233] Therefore, the ink jet injection property which is excellent in distributed stability, and does not have nozzle blinding, either, and was stabilized is made possible, without killing the features of the pitch powder type water color ink which was [in / ink jet record] excellent in printing quality, a water resisting property, and lightfastness.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the histogram of the volume particle size of the coloring particle in the ink of an example 1.

[Drawing 2] It is the histogram of the volume particle size of the coloring particle in the re-dispersion liquid of the desiccation ink using the jet ink of an example 1.

[Drawing 3] It is the histogram of the volume particle size of the coloring particle in the ink of an example 3.

[Drawing 4] It is the histogram of the volume particle size of the coloring particle in the re-dispersion liquid of the desiccation ink using the jet ink of an example 3.

[Drawing 5] It is the histogram of the volume particle size of the coloring particle in the ink of an example 4.

[Drawing 6] It is the histogram of the volume particle size of the coloring particle in the re-dispersion liquid of the desiccation ink using the jet ink of an example 4.

[Translation done.]

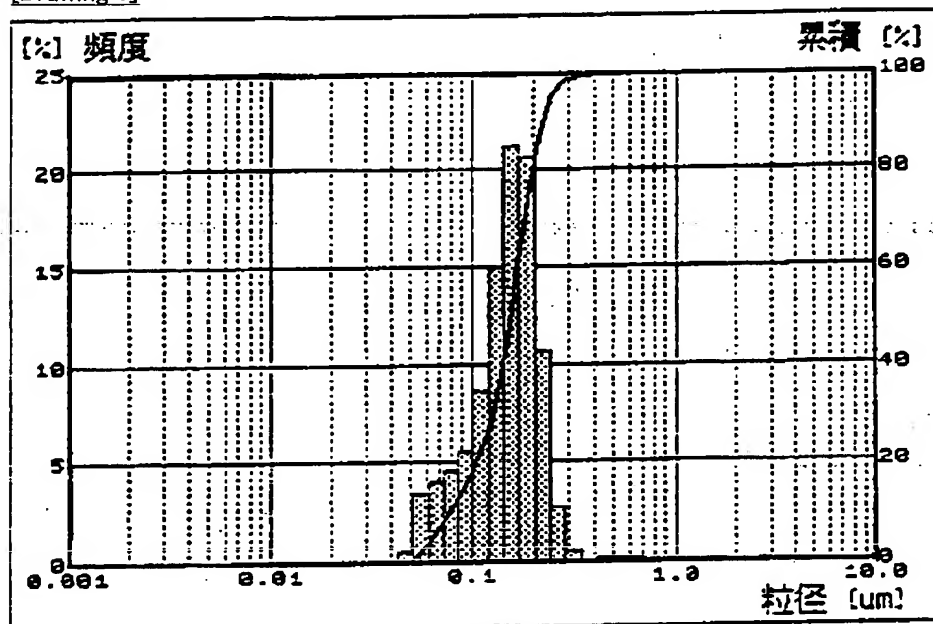
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

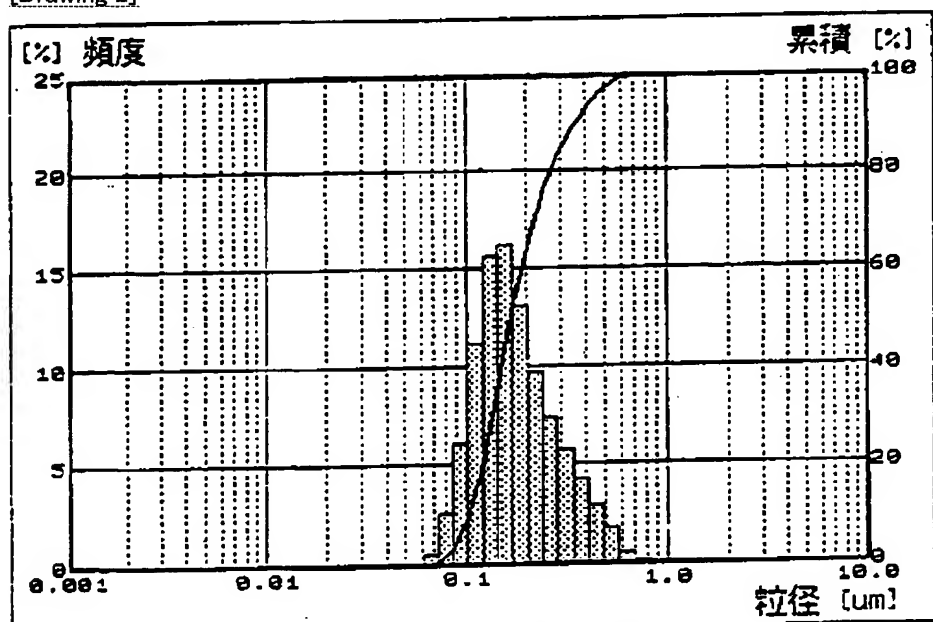
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

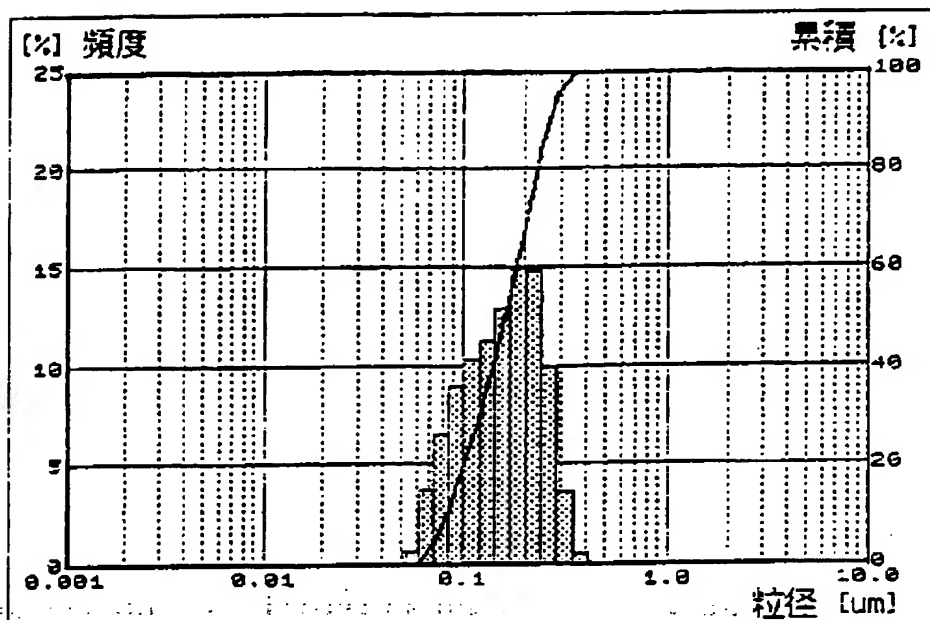
[Drawing 1]



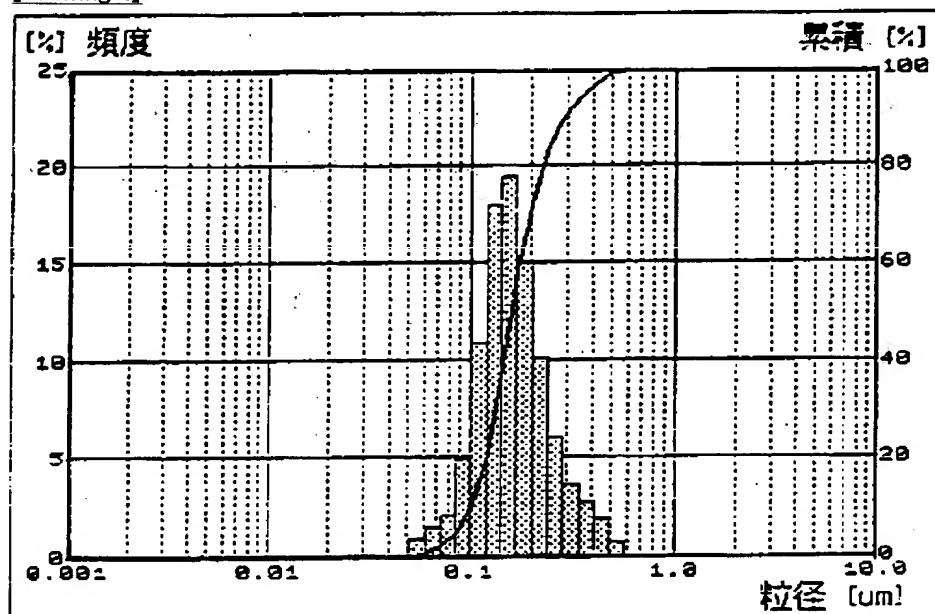
[Drawing 2]



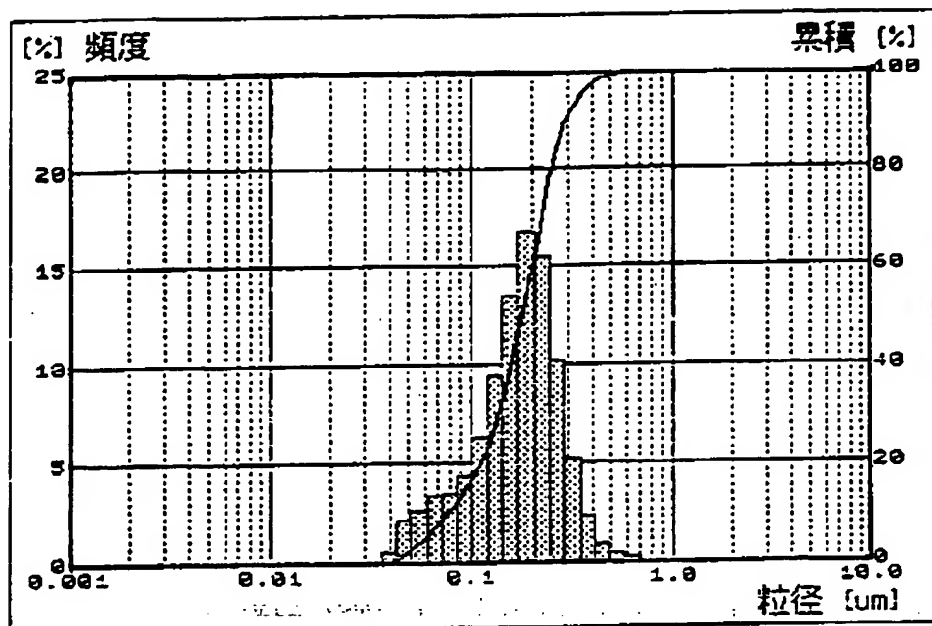
[Drawing 3]



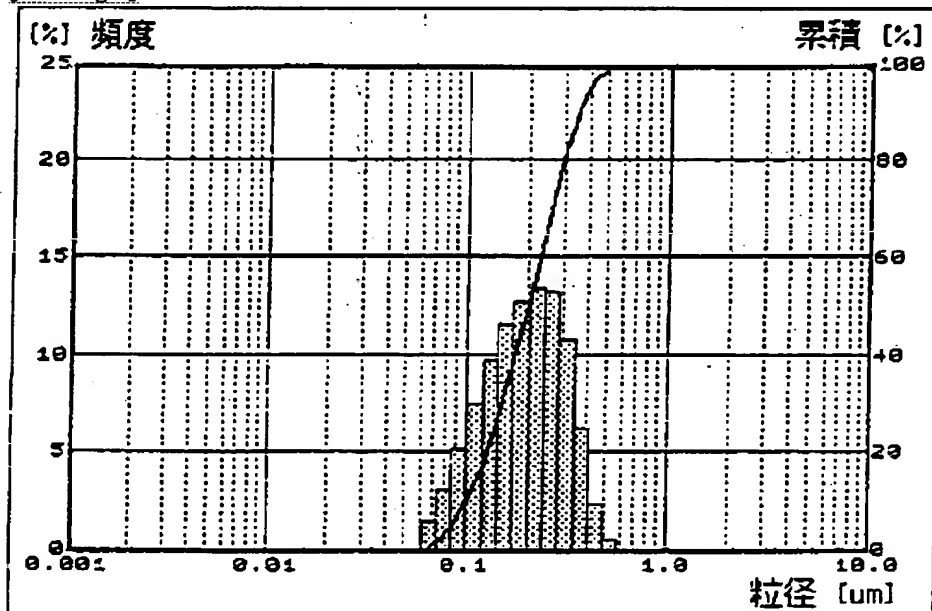
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80633

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

C 0 9 C 3/10

C 0 9 C 3/10

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願平9-248570

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月12日

(71) 出願人

000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者

田林 勲

埼玉県久喜市本町6-2-15

(72) 発明者

井上 定広

埼玉県戸田市美女木8-16-15-101

(72) 発明者

川合 一成

埼玉県北足立郡伊奈町寿3-78-308

(72) 発明者

土井 律子

埼玉県上尾市上尾村1089-206

(74) 代理人

弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 ジェットインク及びジェットインク用着色微粒子の分散液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性が可能なジェットインクを提供する。

【解決手段】 顔料微粒子 (a) がカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂 (b) で被覆されて成る着色微粒子 (d) が水性媒体中に分散して成るジェットインクにおいて、(1) 前記着色微粒子 (d) がその表面に第4級化されたカルボキシル基を有し、且つ、0.5 μ m以下の体積平均粒径を有すること、(2) 「乾燥インクの再分散液中の着色微粒子 (d) の体積平均粒径の増加率」が50パーセント以下であること、を特徴とするジェットインク。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 顔料微粒子 (a) がカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂 (b) で被覆されて成る着色微粒子 (d) が水性媒体中に分散して成るジェットインクにおいて、(1) 前記着色微粒子 (d) がその表面に第 4 級化されたカルボキシル基を有し、且つ、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の体積平均粒径を有すること、(2) 「乾燥インクの再分散液中の着色微粒子 (d) の体積平均粒径の増加率」が 50 パーセント以下であること、を特徴とするジェットインク。

【請求項 2】 水性媒体中に溶解した皮膜形成性樹脂 (b) の量がインク重量に対して 2 % 以下である請求項 1 記載のジェットインク。

【請求項 3】 「乾燥インクの再分散液中の着色微粒子の粒子径の度数分布」における標準偏差値が 0.15 以下である請求項 1 記載のジェットインク。

【請求項 4】 カルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂 (b) が $50 \sim 180$ の酸価を有し、その一部または全部が有機アミン化合物で第 4 級アンモニウム塩とされている請求項 1 記載のジェットインク。

【請求項 5】 (1) (i) 顔料とカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂 (b) とを混練して成る着色コンパウンド (V) と、(ii) 水と、皮膜形成性樹脂 (b) を溶解し得る有機溶媒 (e) とから成る水性媒体 (W) と、(iii) 塩基性化合物 (c) とを、均一に混合することによって、(2) 顔料微粒子 (a) がカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂 (b) で被覆され、且つ、その被覆表面に第 4 級化されたカルボキシル基を有する着色微粒子 (d) が、水性媒体 (W) に分散して成る着色微粒子の分散液 (X) を製造し、次いで、(3) 分散液 (X) から有機溶媒 (e) を除去する、ことを特徴とするジェットインク用着色微粒子の分散液の製造方法。

【請求項 6】 着色微粒子の分散液 (X) に、皮膜形成性樹脂 (b) の貧溶媒を加えることによって、着色微粒子の分散液 (X) の水性媒体中に溶解した皮膜形成性樹脂 (b) を、着色微粒子 (d) の表面に析出させ、次いで、分散液 (X) から有機溶媒 (e) を除去する請求項 5 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジェットインク及びジェットインク用着色微粒子の分散液の製造方法に関する。特に、本発明は、着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインクに関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録用インクは大別すると油性インクと水性インクがあるが、油性インクは臭気・毒性の点で問題があり、水性インクが主流となりつつある。

【0003】しかしながら、従来の水性インクの多くは

着色剤として水溶性染料を用いているため耐水性や耐光性が悪いという欠点を有していた。また、染料が分子レベルで溶解しているため、オフィスで一般に使用されているコピー用紙などのいわゆる普通紙に印刷すると髭状のフェザリングと呼ばれるブリードを生じて著しい印刷品質の低下を招いていた。

【0004】上記欠点を改良するためにいわゆる水性の顔料インクが過去に様々に提案されており、例えばバインダー兼分散剤として水溶性樹脂を用いてカーボンブラックや有機顔料を分散させた樹脂溶解型のインクやポリマーラテックスあるいはマイクロカプセルとして着色剤を内包する樹脂分散型のインクが各種提案されている。

【0005】ジェットプリンター用水性顔料インクとしては、なるべく微粒子径に分散された着色剤粒子が求められており、具体的な樹脂溶解型の水性インクの例として、特許第 2 5 1 2 8 6 1 号公報では、(1) 顔料とポリマー分散剤とを 2-ロールミリング装置に充填し；

(2) 摩砕して顔料とポリマー分散剤との分散体を得；そして (3) この顔料分散体を水性キャリア媒体中に分散させる工程からなる、改良された特性を有する水性の顔料入りインクジェット用インクの調整方法が、特開平 3-153775 号公報では、a) 顔料とカルボキシル基含有ポリアクリル系樹脂とを含有する固体顔料調合物 b) 水で希釈可能な有機溶媒 c) 湿潤剤 d) 水を含有するインクジェット印刷用水性インク組成物が提案されている。

【0006】しかしながら、これらの技術は顔料の微粒子化には有効なものの、溶解している分散剤樹脂の影響で、インクの水分蒸発に伴いノズル付近のインク粘度上昇による異常噴射や、最悪ノズル目詰まりを生じ易く、印刷物の耐水性が著しく劣っていた。

【0007】樹脂分散型の水性インクは、インクの水分蒸発に伴う粘度上昇は比較的少なく、また耐水性に優れるという利点がある。具体的には、特開昭 5 8-4 5 2 7 2 号公報では染料を含有したウレタンポリマーラテックスを含むインク組成物、特開昭 6 2-9 5 3 6 6 号公報では水不溶性有機溶媒中にポリマーと油性染料を溶解し、さらに表面活性剤を含む水溶液と混合して乳化させた後に溶媒を蒸発してポリマー粒子中に内包された染料を含むインクが提案され、特開昭 6 2-2 5 4 8 3 3 号公報ではカプセル化時の有機溶媒と水との間の界面張力を 10 dyne 以下にすることによる着色剤水性懸濁液の製造法が提案され、特開平 1-1 7 0 6 7 2 号公報では同様にマイクロカプセル化した色素を含有する記録液等が提案されているが、それらで得られた着色樹脂分散物の分散安定性は必ずしも十分ではなく、またカプセル化時に使用する表面活性剤の影響で泡立ちが大きく、インクジェットの噴射特性が必ずしも十分ではなかった。

【0008】特開平 3-2 4 0 5 8 6 号公報では分散媒中に分散している粒子表面が、分散媒に膨潤する樹脂に

より被覆されていることを特徴とする画像形成材料が提案されているが、室温付近でゾルーゲルの相転移が起きやすく、また粒子の分散安定性も必ずしも良くなく噴射異常を起こしやすかった。

【0009】特開平5-247370号公報では顔料及び樹脂を含む画像記録用着色組成物において、顔料が、分散媒に対して実質的に不溶性であり且つ極性基を有する硬化重合体の薄膜で被覆された顔料であることを特徴とする画像記録用着色組成物が提案されているが、本発明では顔料自体に自己分散性および記録紙に対する固着能力が不足しているために、分散剤及び固着剤としての樹脂が必須となり、そのため硬化重合体で被覆されていない顔料と比較して分散安定性は優れているものの、インクジェットとしての噴射安定性が不足し、耐水性が劣るという欠点は改善されなかった。

【0010】また、特開平2-255875号公報には、顔料、水溶性樹脂、水溶性有機溶剤及び水を含むインクジェット記録用水性インクにおいて、水溶性樹脂が顔料の表面に比較的弱い力で固着した「樹脂吸着顔料粒子」が水性媒体中に分散し、その水性媒体中に、更に、顔料に吸着せず前記インク中に水溶性樹脂が2重量%以下となる様に溶解したものが記載されている。

【0011】上記した様な、水溶性樹脂を顔料表面に吸着させる方法では、顔料表面と吸着樹脂との固着程度が依然不十分であり、こうして得られる「樹脂吸着顔料粒子」の水性媒体中でのより高度の分散安定性は期待できない。

【0012】しかも、その様な「樹脂吸着顔料粒子」を用いたのでは、たとえ顔料に吸着せず前記インク中に溶解している水溶性樹脂の量を2重量%以下としたところで、優れたインクジェット噴射特性と、優れた被記録媒体への固着性とを兼備するには至らない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、微粒子径で分散安定性に優れ、かつインクジェット噴射特性と、被記録媒体へのカプセル粒子の固着とに優れた着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインクを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、印刷品質、耐水性、耐光性に優れた樹脂分散型水性インクの特徴を殺すことなく、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性を可能にする。

【0015】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、顔料微粒子に樹脂を吸着させるのではなく、被覆することにより、よりインク中での分散安定性が向上すること、顔料微粒子が樹脂で被覆された着色微粒子（以下、着色マイクロカプセルと呼ぶことがある。）がインク中で特定粒子径を有していること、その着色微粒子を分散しているインクの液媒体を除いて

乾燥してから、改めて同じ液媒体に分散した時に、その前後で、液媒体中に分散している着色微粒子の粒子径に変動が無い様になると、効果的であることを見出した。

【0016】本発明者等は、その様にするための手段として、インク中に、顔料を被覆していない、フリーで溶解した皮膜形成性樹脂成分を吐出安定性に影響を及ぼさず、かつ、被記録媒体へのカプセル粒子の固着に寄与する量的範囲にすることで、上記した課題を解決するに至った。

【0017】より具体的には前記した様な、水溶性樹脂が顔料の表面に比較的弱い力で固着した「樹脂吸着顔料粒子」を用いるのではなく、顔料を自己水分散性の皮膜形成性樹脂で被覆することにより、吸着よりも更に高度の固着程度である「着色マイクロカプセル」となる結果、より高度の顔料成分の水溶性媒体への分散安定性を達成出来ることを見出した。

【0018】しかも、この「着色マイクロカプセル」が水性媒体に分散した水性ジェットインクとして、顔料に吸着せず前記インク中に溶解している水溶性樹脂の量を2質量%以下とすると、「樹脂吸着顔料粒子」を用いた場合より、インクジェット噴射特性と、被記録媒体への固着性のいずれにも優れたものと出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】即ち本発明は、次の発明を提供する。顔料微粒子（a）がカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂（b）で被覆されて成る着色微粒子（d）が水性媒体中に分散して成るジェットインクにおいて、（1）前記着色微粒子（d）がその表面に第4級化されたカルボキシル基を有し、且つ、0.5μm以下の体積平均粒径を有すること、（2）「乾燥インクの再分散液中の着色微粒子（d）の体積平均粒径の増加率」が50パーセント以下であること、を特徴とするジェットインク。

【0020】（1）（i）顔料とカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂（b）とを混練して成る着色コンパウンド（V）と、（ii）水と、皮膜形成性樹脂（b）を溶解し得る有機溶媒（e）とから成る水性媒体（W）と、（iii）塩基性化合物（c）とを、均一に混合することによって、（2）顔料微粒子（a）がカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂（b）で被覆され、且つ、その被覆表面に第4級化されたカルボキシル基を有する着色微粒子（d）が、水性媒体（W）に分散して成る着色微粒子の分散液（X）を製造し、次いで、（3）分散液（X）から有機溶媒（e）を除去する、ことを特徴とするジェットインク用着色微粒子の分散液の製造方法。

【0021】本発明のジェットインクは、その分散媒たる水性媒体中に分散状態となって存在する、「顔料微粒子（a）がカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂（b）で被覆されて成る着色微粒子（d）」が、0.5μm以下の体積平均粒径を有したものであるが、好まし

くは、体積平均粒子径が 0. 0 1 ~ 0. 3 μ m の範囲のものである。

【0022】本発明において、着色微粒子 (d) は、マイクロカプセル粒子、又は着色マイクロカプセル、或いは、単にマイクロカプセルと呼ばれる場合がある。

【0023】顔料を用いたインクジェットで安定して使用するには、インクがノズル端面で乾燥して生ずるノズル目詰まりを克服する必要がある。従来の水溶性樹脂を顔料分散剤として用いて、吸着により顔料微粒子を安定分散させるという手法によって得たインクは、水分蒸発に伴って顔料微粒子同士の凝集が生じやすい。一度、顔料微粒子の凝集が生じると、それに再度水や同じインクを加えて湿潤させても、二度と再分散することが出来なくなり、結果的にノズル目詰まりが生じる。インクの液媒体を蒸発させた後に、同じ液媒体に分散し直した分散液 (再分散液) を調製した際に、顔料微粒子又は着色微粒子が、元々あったインクと同様なレベルに分散するかどうかは、ノズル目詰まりのし難さの一尺度とすることが出来る。

【0024】着色微粒子の凝集状態の評価方法としては、粒子径の経時的増大を調べればよく、例えば平均粒子径、メジアン (50% 粒径)、粗大粒子部分の増大 (例えば 90% 粒径) 等が挙げられるが、中でも、平均粒子径、特に体積平均粒子径が最もノズル目詰まりとの相関関係を正確に反映していることを、本発明者らは見出した。

【0025】この明細書で使用する「乾燥インクの再分散液中の着色微粒子 (d) の体積平均粒径の増加率」なる用語は、 $[(S2/S1) - 1] \times 100$ を意味する。S2 および S1 の定義はそれぞれ次の通りである。即ち、ホール (直径 14 - 16 mm、最深部の深さ 0. 4 - 0. 8 mm) を表面上に設けたスライドガラス、或いは、ミニシャーレ (直径 14 - 16 mm、高さ 10 - 15 mm の円筒状のもの) にジェットインク 10 μ l を入れ、これを温度 25 $^{\circ}$ C、相対湿度 20% の雰囲気下に 7 日間放置してインクを乾燥させ、その後、前記ホール内に存在する乾燥したインクを 10 ml の純水に再分散させる (1000 倍に希釈される。)。その希釈された再分散液 (以下、単に「乾燥インクの再分散液」という) 中に含まれる着色微粒子 (d) の体積平均粒径を測定し、その測定値を S2 とする。一方、ブランクとして、上記ジェットインクと同一のインク 10 μ l を 10 ml の純水で希釈する (1000 倍に希釈される。)。その希釈液中に含まれる着色微粒子 (d) の体積平均粒径を測定し、その測定値を S1 とする。

【0026】これら着色微粒子 (d) の粒子径の測定には、公知慣用のものが使用できるが、本発明においては、リーズ アンド ノースラップ社製マイクロトラック粒度分析計 (LEEDS AND NORTHRUP, MICRO ULTRAFINE ANALYZER) 用いるのが好ましい。

【0027】本発明のジェットインクは、「乾燥インクの再分散液中の着色微粒子 (d) の体積平均粒径の増加率」が、50 パーセント以下であるものを言う。当該増加率は、40 パーセント以下であるのが好ましく、中でも 20 パーセント以下であるのが、効果の上でも特に好ましい。

【0028】前記 2 つの試験を行うため各インクは同一容器からサンプリングすることが好ましい。本発明においては、インクを使用する際に初めて容器の開封を行って、直ちに測定したインクの着色微粒子 (d) の体積平均粒径を、例えばブランクである前記 S1 とすることが出来る。体積平均粒径は、S2 の場合でも S1 の場合でも、いずれも 0. 3 μ m 以下であるのが好ましい。

【0029】「乾燥インクの再分散液中の着色微粒子 (d) の粒子径の度数分布」における、体積粒径の標準偏差 (standerd deviation: s d) は、0. 15 以下、なかでも 0. 1 以下とする様にするのが、好ましい。前記 S1 の条件下でも、この範囲であることが好ましいのは、勿論である。

【0030】この明細書で使用する「乾燥インクの再分散液中の着色微粒子 (d) の粒子径の度数分布」なる用語は、既に定義した「乾燥インクの再分散液」中の着色微粒子 (d) の粒子径の度数分布を意味する。好適には、体積粒径の度数分布が用いられる。

【0031】本発明では、単位系として S I 単位系を採用し、重量は質量として記載する。

【0032】インクは、本発明のものに限らず、例えば、「顔料を、分散媒に溶解しない皮膜形成性樹脂で被覆した着色マイクロカプセル」、「皮膜形成性樹脂で被覆されていない分散媒に溶解しないフリーの顔料微粒子」、「顔料を被覆していない、分散媒に溶解しないフリーの皮膜形成性樹脂分散粒子」、「分散媒に溶解した皮膜形成性樹脂」、及び分散媒、更に必要に応じて用いられる乾燥防止剤、浸透剤等とから構成され得る。

【0033】前記した課題を解決するために、本発明では、顔料微粒子 (a) がカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂 (b) で被覆されて成る着色微粒子 (d) が水性媒体中に分散して成るジェットインクにおいて、

(1) 前記着色微粒子 (d) がその表面に第 4 級化されたカルボキシル基を有し、且つ、0. 5 μ m 以下の体積平均粒径を有すること、(2) 「乾燥インクの再分散液中の着色微粒子 (d) の体積平均粒径の増加率」が 50 パーセント以下としなければならない。

【0034】本発明においては、より具体的な手段として、上記インク構成において、分散媒たる水性媒体に、溶解した皮膜形成性樹脂を不存在とさせるか、又は許容範囲内に存在させることが効果的である。

【0035】その手段として、分散媒たる水性媒体には、溶解した皮膜形成性樹脂が出来るだけ少なくなる様にすることが好ましく、その量はインク重量に対して、

2 質量%以下とするのが好ましい。

【0036】しかしながら、皮膜形成樹脂のうちインク中に溶解する樹脂成分を、0.01 質量%未満とすることは比較的難しいし、そうなるとインクが記録紙に印刷された時に、記録紙表面上に形成されるインク層中のマイクロカプセル粒子の記録紙に対する固着能力やマイクロカプセル粒子同士の結合力が不足し、その結果、印刷物の摩擦等の耐久性が劣るという欠点が生じ易いことが推定される。

【0037】逆に、皮膜形成樹脂のうちインク中に溶解する樹脂成分が2 質量%を越えると、インクが記録紙に印刷された時に、記録紙表面上に形成されるインク層中のマイクロカプセル粒子の記録紙に対する固着能力やマイクロカプセル粒子同士の結合力は増大するが、溶解した皮膜形成性樹脂が記録紙上で不溶化するまでの時間、即ち印刷直後の耐水性が発現するまでの時間が長くなるという欠点に加えて、皮膜形成樹脂は高分子分散剤等の水溶性樹脂と比較してノズル端面での水分蒸発に伴う目詰まりがより生じ易く、インクジェット噴射安定性がより悪くなるという欠点が生じ易い。

【0038】皮膜形成樹脂のうちインク中に溶解する樹脂成分が、例えば0.01~2 質量%、より好ましくは0.1~1 質量%にすることにより、インクが記録紙に印刷された時に、記録紙表面上に形成されるインク層中のマイクロカプセル粒子の記録紙に対する固着能力やマイクロカプセル粒子同士の結合力が増し、印刷物の摩擦等の耐久性が向上するとともに、ノズル端面での水分蒸発に伴う目詰まりもなくなり、インクジェット噴射安定性が大幅に向上する。

【0039】尚、インク中に溶解する皮膜形成性樹脂成分は、インク中に含まれる絶対量を含有率で表す（以下、絶対含有率という場合がある。）。

【0040】本発明において水性媒体とは、水のみか、水を主成分として必要に応じて有機溶剤やその他の添加剤を含む媒体を言う。本発明においては、インクの分散媒たる水性媒体として、皮膜形成性樹脂を極力溶解しない様、化学組成及び構成成分の質量割合等を選択するのが好ましい。

【0041】皮膜形成性樹脂は、皮膜を形成する樹脂であればよく、天然樹脂や合成樹脂に限定されず様々な皮膜形成性樹脂が用いることができ、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂が挙げられる。当該樹脂は、常温では架橋しているが熱で非架橋状態となる可逆的性質の架橋を有するものであってもよい。

【0042】アイオノマー樹脂の様なものが、この可逆的性質の架橋の挙動を示す。しかしながら、皮膜形成性樹脂は、線状で実質的に熱可塑性を示す皮膜形成性樹脂が好ましく、熱依存性のない永久架橋されているものは好ましくない。

【0043】しかしながら、着色マイクロカプセルを水性媒体中に安定して分散させるには、皮膜形成性樹脂は親水性の高い性質を有している必要があり、そのためしばしば多量の皮膜形成性樹脂がインク中に溶解することになる。この場合、溶解している樹脂はマイクロカプセルを被覆している樹脂層への絡みつきに伴う粒子間架橋により、長期の保管によりマイクロカプセルの凝集を促進することがある。またインクジェット記録を行った場合には、ノズル端面での水分蒸発に伴うインクの粘度上昇やノズル周辺へのインク濃縮物の付着によって噴射異常を起こしやすくなる。

【0044】上記噴射異常としては、インクの吐出異常やノズル目詰まり等がある。

【0045】一方、皮膜形成性樹脂の親水性が低い場合には顔料を皮膜形成性樹脂で被覆した着色マイクロカプセルの水性媒体中での分散安定性はより低くなる。

【0046】そこで、皮膜形成性樹脂の水性媒体への溶解を最小限に押さえ、かつ当該水性媒体中での安定した分散を可能とすることが、好ましい。

【0047】着色マイクロカプセルを水性媒体中に安定に分散させるには、例えば界面活性剤や分散剤等を用いて、もともと親水性が無いかがそれが乏しい皮膜形成性樹脂を用いるという方法もあり得るが、着色画像がより優れた耐水性を発現する点や吐出安定性が良好な点からすれば、界面活性剤や分散剤等を含まない様に調製するのが好ましい。

【0048】この界面活性剤や分散剤等を含まない様に調製する方法としては、例えば、中和により水性媒体に分散し得る樹脂を中和剤により中和して得た皮膜形成性樹脂を用いる様にするのが良い。中和により水性媒体に分散し得る樹脂を中和剤により中和して得た皮膜形成性樹脂としては、典型的には、塩基による中和により水性媒体に分散し得る樹脂を塩基で中和してなる皮膜形成性樹脂が挙げられる。本発明では、界面活性剤や分散剤などの助けを借りずとも、それ自体のみで、水性媒体に安定に分散できるこの樹脂を、自己水分散性樹脂と呼ぶ場合がある。

【0049】本発明では、例えば酸価を有する樹脂を用いて、それを塩基で中和した自己水分散性樹脂を皮膜形成性樹脂として用いるのが好ましい。

【0050】酸基を有する皮膜形成性樹脂の典型は、カルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂（b）である。顔料微粒子（a）がカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂（b）で被覆されて成る着色微粒子（d）は、顔料微粒子（a）を被覆している皮膜形成性樹脂（b）の水性媒体と接する表面のカルボキシル基が、主に第4級化され塩となることにより、水性媒体中に安定分散される。カルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂（b）は、酸価で定められるそのカルボキシル基量の第4級化する程度により、水溶性樹脂にも自己水分散性樹脂にもなり得

る。しかし、本発明の効果は、顔料微粒子 (a) 表面に存在する皮膜形成性樹脂 (b) が水性媒体に実質的に溶解しないこと、即ち自己水分散性樹脂である場合に固有のものである。

【0051】好ましい樹脂の酸価は、10～280である。

【0052】特に好ましくは、例えば酸価50～180のものが用いられる。

【0053】尚、酸価とは、樹脂1gを中和するのに必要な水酸化カリウム (KOH) のミリグラム (mg) 数を言い、 $\text{mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ で表す (以下、単位は略記する。)。この様な樹脂は、例えば前記特定酸価の樹脂の酸価の全て又は一部を中和することにより得ることが出来る。

【0054】この際は、インクのpHが7.5～9.0となる様にすることが好ましい。

【0055】酸価が50未満の場合はマイクロカプセル粒子の表面親水性が乏しく、分散安定性が不十分となり易く、酸価が180を越える場合には樹脂の親水性が著しく高まり、樹脂による顔料の被覆が膨潤等により不十分となり易く、マイクロカプセル粒子同士の凝集やノズル目詰まりを生じやすくなるために不適當である。

【0056】一方、インクのpHが7.5より低い場合には、着色マイクロカプセル粒子の分散安定性は低下し易く、pHが9.0を越える場合は着色マイクロカプセル粒子の顔料の被覆が膨潤等により不十分となり易く、マイクロカプセル粒子同士の凝集やノズル目詰まりを生じやすくなるために不適當である。

【0057】最適には、皮膜形成性樹脂成分を0.01～2質量%溶解しているインクとするに当たって、酸価が50～180の樹脂を用いて、それを塩基で中和した自己水分散性樹脂を皮膜形成性樹脂として用いるとともに、インクのpHが7.5～9.0となる様にしたものが、本発明において著しい効果を示す。

【0058】皮膜形成性樹脂の分子量範囲は、特に制限はないが、重量平均分子量で、1000以上10万以下の分子量範囲が好ましい。皮膜形成性樹脂の分子量が、1万未満であると十分な皮膜形成がなされない場合が多く、マイクロカプセル粒子同士の凝集等によりノズル目詰まりを生じやすくなるために不適當である。

【0059】また、1万未満であると印刷物の耐水性も悪くなるために不適當である。

【0060】特に皮膜形成性樹脂で顔料を十分に被覆するには、樹脂の分子量が1万以上10万以下が好ましい。

【0061】スチレン系樹脂やアクリル系樹脂の場合は、1000以上10万以下の分子量のものがより好ましい。

【0062】樹脂の重量平均分子量が1万以上10万以下、中でも特に、3万以上10万以下であることは、よ

り優れた耐水性を得る上でも好ましい。

【0063】本発明において、好ましい皮膜形成性樹脂は、スチレン系樹脂または (メタ) アクリル系樹脂である。

【0064】酸価を有する樹脂として、好ましいものとしては、例えばスチレン、置換スチレン、(メタ) アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマーと、(メタ) アクリル酸との共重合体が挙げられる。

【0065】本発明で、酸価を有する樹脂を用いて、それを塩基で中和した自己水分散性樹脂からなる皮膜形成性樹脂としては、好ましくは、例えばスチレン、置換スチレン、(メタ) アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマーと、(メタ) アクリル酸との共重合体を塩基で少なくとも一部中和した自己水分散性樹脂が挙げられる。

【0066】(メタ) アクリル酸は、アクリル酸とメタアクリル酸の総称であり、本発明ではいずれか一方が必須であればよいが、より好適な皮膜形成性樹脂は、アクリル酸およびメタアクリル酸の両方に由来する構造を有しているものである。

【0067】本発明においては、例えば皮膜形成性樹脂としての自己水分散性樹脂の水性媒体中への溶解をより少なくするには、全てのカルボキシル基を有する単量体成分のうちの、アクリル酸の比率をより少なく、メタアクリル酸の比率をより増せばよい。

【0068】即ち、最適な皮膜形成性樹脂としての自己水分散性樹脂は、スチレン、置換スチレン、(メタ) アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマーを主成分とし、アクリル酸とメタアクリル酸との共重合体であって、メタアクリル酸がアクリル酸より多く共重合された、塩基で少なくとも一部中和した自己水分散性樹脂である。

【0069】インクのpHを塩基性にするには、中和により水性媒体に分散し得る樹脂に対して中和、即ち塩基を加えればよい。

【0070】より好ましい水性ジェットインクの製造方法 (これについては、後に詳述する。) における懸濁工程においては塩基が用いられる。

【0071】塩基 (本発明では、塩基性化合物という場合がある) としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の塩基性物質の他、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアルコールアミンが使用可能である。

【0072】塩基としては、皮膜形成性樹脂が分解しない程度の高温で容易に揮発性する、揮発性塩基を採用するのが好ましい。

【0073】しかしながら、より高酸価の樹脂をより強

い塩基を用いて中和を行うと、インク中での皮膜形成性樹脂の溶解度がより高まることから、塩基の強さや使用量（中和率）を調節することが好ましい。

【0074】高酸価樹脂の場合、塩基による中和率が高くなると懸濁液中への樹脂の溶解度が増すので、塩基の使用量は、液媒体への溶解程度や最終的に得る水分散液の分散粒子の意図する径の大小に基づき適宜調節する。

【0075】高酸価樹脂を強塩基を用いて中和を行うと、水に対する樹脂の溶解度が高まるが、より好ましい水性ジェットインクの製造方法における再沈殿工程において、顔料表面への樹脂の沈着が不十分となるため、懸濁液中での塩基の添加量は水溶性樹脂成分が多くならないように、塩基の強さや使用量（中和率）調節をすることが好ましい。

【0076】インクジェット記録用水性インクの場合は、ノズルの目詰まりや保存時の分散安定性、印刷物の耐水性に悪影響があるため、水溶性樹脂成分を最小限に押さえることが好ましい。

【0077】アルコールアミン、特にトリエタノールアミンは弱塩基で前記水溶性樹脂成分の発生が少なく、インクジェット記録用水性インクの調製には、最適な塩基である。

【0078】インクジェット記録においては、ノズルの目詰まりや保存時の分散安定性、印刷物の耐水性に悪影響が極めて少ないため、弱塩基であるアルコールアミン、特にトリエタノールアミンは最適な塩基である。

【0079】より好ましい水性ジェットインクの製造方法における懸濁工程の塩基による中和率は、樹脂着色工程の酸価を有する樹脂が懸濁液中に自己乳化する程度以上であればよく、例として樹脂の酸基の10モル%以上である。

【0080】本発明においては、皮膜形成性樹脂の酸基に対する中和率が100モル%相当量以下、好ましくは、60モル%相当量以下とする。特に好ましいのは、アルコールアミンを塩基として用いて、皮膜形成性樹脂の酸基に対する中和率が60モル%相当量以下となる様にするのが好ましい。

【0081】本発明では、酸価を有する皮膜形成性樹脂が、酸価50～180mg・KOH/gの酸価を有する皮膜形成性樹脂であり、皮膜形成性樹脂の酸基に対する中和率を60モル%相当量以下とした、自己水分散性樹脂を用いるのが好ましい。

【0082】着色微粒子（d）としては、50～180の酸価を有する、カルボキシル基を有した皮膜形成性樹脂（b）を用いた場合には、その一部又は全部が有機アミン化合物で第4級アンモニウム塩とされているものが好ましい。

【0083】本発明における、より好ましい水性ジェットインクの製造方法は、特に制限されるものではなく、公知慣用の着色剤がいずれも使用できるが、顔料を用い

るほうが、染料を用いるよりかは、耐水性に優れた着色樹脂皮膜が得られやすい。

【0084】顔料を用いる本発明の着色マイクロカプセルの方が、染料を用いる着色樹脂粒子のよりも、耐水性にも耐光性にも優れた着色樹脂皮膜が得られる。

【0085】本発明の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインクに用いられる顔料は、特に限定されるものではなく、公知慣用のものがいずれも使用できる。この顔料は、本発明における着色微粒子（d）中では、顔料微粒子（a）として存在する。

【0086】顔料としては、例えばカーボンブラック、チタンブラック、チタンホワイト、硫化亜鉛、ベンガラ等の無機顔料や、フタロシアニン顔料、モノアゾ系、ジスアゾ系等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料等が用いられる。

【0087】後に詳述するが、インクを得るために用いる顔料としては、カーボンブラック、フタロシアニン顔料、ハロゲン化フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、ベンズイミダゾロン顔料、ペリノン顔料、イソインドリノン顔料のいずれか1種を用いるのが好ましい。

【0088】無彩色着色微粒子とりわけ黒色着色微粒子を得る場合には、カーボンブラックのみ、またはそれを主体とした着色剤を用いる様にすればよいし、有彩色着色微粒子を得るには、有機顔料を用いることが好ましい。

【0089】カラー画像を得る場合には、有彩色顔料を用いるのが好ましい。

【0090】カラー画像形成、特にフルカラー画像形成を行うには、用いる顔料の色調はシアン色（青色）、マゼンタ色（赤色）、イエロー色の3色の組合せが最低限必要であり、好ましくは黒色を組み合わせた4色のインクによる画像形成や、前記3色あるいは4色に加えて更に補色関係にある色を加えて画像形成することが出来る。

【0091】シアン色顔料としては、色調及び耐候性の点からフタロシアニン顔料であることが好ましい。フタロシアニン顔料としては、具体的には無金属フタロシアニン、銅フタロシアニンあるいはクロル化銅フタロシアニン、その他各種金属フタロシアニン等が挙げられる。これらのなかでも銅フタロシアニンが好ましく、特に他のカラー顔料と組み合わせた時の色調及び分散性の点でC. I. ピグメントブルー15：4がより好ましい。

【0092】マゼンタ色顔料としては、色調及び耐候性の点からキナクリドン顔料であることが好ましい。キナクリドン顔料としては、具体的にはジメチルキナクリドン、ジクロルキナクリドン等が挙げられる。これらのなかでも、特に他のカラー顔料と組み合わせた時の色調及び分散性の点でC. I. ピグメントレッド122が好ましい。

【0093】イエロー色顔料としては、色調及び耐候性

インク中で、通常0.5~20質量%となるような量となる様に調製するが好ましい。

【0102】これら顔料は被膜形成樹脂によってその表面が少なくとも一部出来れば全てが被覆されることが好ましく、その比率は顔料の比表面積および被覆樹脂の厚みによって異なるが、顔料1質量部に対して樹脂0.5〜2質量部が好ましい。本発明では、インク中に樹脂被覆されていない、フリーの顔料は極めて少ないので、用いたほとんど全ての顔料は、着色マイクロカプセルのみとして前記含有率で近似することが出来る。

【0103】顔料と酸価を有する皮膜形成性樹脂とが、ほとんど同じ質量となる様に両者を用いる様にとすると、後述する好ましいインクジェット記録用水性インクの製造方法において、より好ましい結果が得られる。その範囲としては、両者が同一質量であるか、または顔料が当該樹脂の質量の±15%の範囲内である場合が挙げられる。

【0104】インクには、必要に応じて、皮膜形成性樹脂を溶解しない様な、或いは溶解し難い有機溶剤を含ませることが出来る。インクに用いられる有機溶剤は、一例として乾燥防止剤や浸透剤として用いられる。

【０１０５】乾燥防止剤は、インクジェットの噴射ノズル口でのインクの乾燥を防止する効果を与えるものであり、通常水の沸点以上の沸点を有するものが使用される。このような乾燥防止剤としては、従来知られている公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類等がある。

【0106】グリセリンが乾燥防止剤の場合に、最も優れた乾燥防止効果を示す。

【0107】特にグリセリンは、マイクロカプセル粒子表面の皮膜形成樹脂に強い水素結合により結びついてマイクロカプセル粒子の分散安定性をより高めると同時に、仮にインク中に皮膜形成樹脂が少量溶解していたとしてもそれに対しても強い水素結合で結びつくことによって、ノズル端面での乾燥を防止するという点でより好ましい。

【0108】浸透剤は記録媒体へのインクの浸透や記録媒体上でのドット径の調整を行うものであり、浸透剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、エチレングリコールヘキシルエーテルやジエチレングリコールブチルエーテル等のアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物やプロピレングリコールプロピルエーテル等のアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物等がある。

【0109】記録媒体への浸透性に優れた有機溶剤は、しばしばマイクロカプセルを破壊してインクの安定性を損なうため、このうち特に、モノアルコールのプロピレ

ンオキシド 1 モル単独付加体 (k)、炭素原子数 1 ~ 6 のモノアルコールのプロピレンオキシド 1 0 ~ 4 0 モル単独付加重合体 (l)、炭素原子数 4 ~ 8 のモノアルコールのエチレンオキシド 1 モル単独付加体 (m) の 3 種からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を、インク中で適量使用することによってマイクロカプセルの安定性を保つことが可能である。中でも、(k)、(l)、(m) の各群の各 2 つの群の物質を選択して併用することが好ましい。

【0 1 1 0】本発明のものに限らず水性ジェットインクには、被記録媒体上での滲みの抑制や、泡立ち抑制、更にはインクの吐出安定性向上のために、シリコン系の乳化分散型消泡剤が添加できるが、前記シリコン系の乳化分散型消泡剤に代えて、前記各群の各物質の使用が特に有効である。

【0 1 1 1】モノアルコールのプロピレンオキシド 1 モル単独付加体 (k) としては、例えばプロパノールのプロピレンオキシド (1 モル) 単独付加体等が挙げられる。

【0 1 1 2】この炭素原子数 1 ~ 6 のモノアルコールのプロピレンオキシド 1 0 ~ 4 0 モル単独付加重合体 (l) としては、例えばブタノールのプロピレンオキシド (1 7 . 7 モル) 付加重合体等が挙げられる。

【0 1 1 3】モノアルコールのエチレンオキシド 1 モル単独付加体 (m) としては、例えばブタノールのエチレンオキシド (1 モル) 単独付加体、ヘキサノールのエチレンオキシド (1 モル) 単独付加体等が挙げられる。

【0 1 1 4】これら (l)、(m)、(n) のインク中での含有量はインクの泡立ちが最小になるように加えられることが好ましく、またインク表面に層分離しないレベルに添加量を押さえればよく、特に制限されないが、一般的には 0 . 0 1 ~ 1 0 質量% 程度の範囲である。

【0 1 1 5】有機溶剤の添加量は、インク中、乾燥防止剤として用いる場合は 1 ~ 8 0 質量%、浸透剤として用いる場合は 0 . 0 1 ~ 1 0 質量% とするのが好適である。

【0 1 1 6】有機溶剤は、皮膜形成性樹脂の種類や濃度、或いは水性媒体中での当該有機溶剤濃度等の組合せによっては、顔料に被覆している樹脂を 2 質量% を越えて溶解し噴射特性を悪くする場合があることから、有機溶剤の種類に応じてインク中での含有量を 2 質量% 以下、さらに好ましくは 1 質量% 以下になるように、前記インクの pH 範囲を考慮した上で添加量を抑制する必要がある。

【0 1 1 7】最終的に得られるインクの分散媒は、皮膜形成性樹脂を溶解する有機溶剤 (e) を実質的に含まず、実質的に水のみからなる水性媒体とすることが好ましい。また、皮膜形成性樹脂を溶解する有機溶剤 (e) をインク中に含ませる場合には、分散している着色微粒子 (d) 表面の、第 4 級化された塩構造を有する樹脂

(b) が溶解しない様に、インク中に含ませる含有量を低く抑えることが好ましい。

【0 1 1 8】本発明の皮膜形成性樹脂のインク中に溶解している成分を測定する方法は、当該樹脂以外の固形成分が少ない場合には、例えば超遠心分離機にてマイクロカプセル粒子を沈降させ、上澄み液を十分に乾燥して直接不揮発分として測定することが出来る。また当該樹脂以外の固形成分や高沸点有機溶剤が多量にインク中に存在する場合には、遠心沈降物を十分に乾燥し、その後熱分析装置にて、熱分解温度の差異に基づいて、樹脂と顔料の比率を測定し、インクに仕込んだ当該樹脂と顔料の比率から換算して、インク中に溶解している樹脂成分量を求めることが出来る。後者の方法は、水性媒体中の分散物が着色マイクロカプセルのみからなり、皮膜形成性樹脂で被覆されていないフリーの顔料微粒子や、「顔料を含まない皮膜形成性樹脂のみの粒子」を含まない場合には、特に高精度で測定出来る。インク中に、乾燥防止剤、浸透剤等の添加剤などを含んでいる場合には、顔料と皮膜形成性樹脂が分解しない様な温度で前者添加剤を乾燥除去してから測定を行うことで、より測定精度を増すことが出来る。

【0 1 1 9】本発明の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインクを得る具体的な方法として、特に酸価を有する皮膜形成樹脂を用いて顔料を被覆する場合には、以下の方法が好ましい。この方法によれば、水性媒体中に分散した樹脂と顔料に由来する成分が着色マイクロカプセルのみからなり、「皮膜形成性樹脂で被覆されていないフリーの顔料微粒子」や、「顔料を含まない皮膜形成性樹脂のみの粒子」や、「溶解した皮膜形成性樹脂」をいずれも全く含まないか含んでも極めて極少量であるインクを容易に得ることが出来る。

【0 1 2 0】以下の方法は、自己水分散性樹脂の有機溶剤溶液に顔料微粒子を分散させたものに対して、水性媒体を加えて転相乳化を行わせ当該有機溶剤を除去する転相乳化法による方法よりも、顔料を含まない皮膜形成性樹脂のみの粒子や、溶解した皮膜形成性樹脂を全く含まないか含んでも更に極めて極少量であるインクを、より容易に得ることが出来る。

【0 1 2 1】[1] 酸価を有する皮膜形成性樹脂に少なくとも顔料を分散して固形着色コンパウンドを得る樹脂着色工程。

[2] 少なくとも、水、皮膜形成性樹脂を溶解する有機溶媒、塩基、前記樹脂着色工程で得られた固形着色コンパウンドを混合し、分散によって少なくとも樹脂の一部が溶解している顔料懸濁液を得る懸濁工程。

[3] 前記懸濁工程で得られた顔料懸濁液中の顔料表面に溶解樹脂成分を沈着させる再沈殿工程。

【0 1 2 2】この方法は、具体的には、例えば次の〈1〉 ~ 〈5〉をこの順に行うことが出来る。

〈1〉酸価を有する皮膜形成性樹脂に、顔料を分散して

固形着色コンパウンドを得る。(混練工程)

【0123】この工程は、例えば従来知られているロールやニーダーやビーズミル等の混練装置を用いて、溶液や加熱溶融された状態で、顔料を当該樹脂に均一に分散させ、最終的に固体混練物(固形着色コンパウンド)として取り出すことにより行うことが出来る。

【0124】特に当該樹脂への顔料の微分散が必要な場合には、顔料を分散する手段として、従来知られている分散方法のうち、相対的に高せん断力のかかる状態が形成される分散手段、具体的には2本ロールを用いて高せん断力下で分散を行うことが好ましい。

【0125】〈2〉少なくとも、水、当該樹脂を溶解する有機溶剤、塩基、前記固形着色コンパウンドを混合し、分散によって少なくとも当該樹脂の一部が溶解している顔料懸濁液を得る。(懸濁工程)

【0126】当該樹脂を溶解する有機溶剤は当該樹脂に対して良溶媒として機能するものであり、当該樹脂に対して適宜選択することが出来、例えばアセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチルエステル等のエステル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、アミド類等樹脂を溶解させるものであれば使用可能である。

【0127】本工程に用いられる分散媒は、主体は皮膜形成性樹脂に対しては貧溶媒として機能する水であり、インクジェット記録用水性インクとして用いるため、イオン交換水以上の純度を有することが好ましい。

【0128】本工程では、水及び有機溶剤の混合液が均一であることが好ましく、均一でない場合は、必要に応じて、界面活性剤を用いるか、あるいは機械的にO/W型に乳化させるか、助溶剤を併用して均一化させて用いることが好ましい。

【0129】当該樹脂を溶解する有機溶剤と水と塩基のみで、分散安定性に優れた顔料懸濁液を得難い場合には、それらに、当該樹脂を溶解しない親水性有機溶剤を、助溶剤として一部併用してより良い乳化安定性を持たせる様にしてもよい。尚、当該樹脂を溶解する有機溶剤及び助溶剤は、いずれも1種又は2種以上を併用してもよい。

【0130】当該樹脂が、例えばスチレン、置換スチレン、(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマーと、(メタ)アクリル酸との共重合体の場合には、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤を主として、助溶剤としてイソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤から選ばれる少なくとも1種類以上の組み合わせが良い。

【0131】かかる水と有機溶剤の比率は、本発明にお

ける効果を達成すれば特に規定されないが、水/有機溶剤の重量比が10/1~1/1となるような量が好ましい。

【0132】この工程により、固形着色コンパウンド表面から、顔料を包含する酸価を有する皮膜形成性樹脂が、有機溶剤と塩基の助けを借りて、自己乳化し、少なくとも一部が溶解している顔料懸濁液が得られる。

【0133】懸濁液中において当該樹脂が前記媒体に完全に溶解している場合には顔料表面が露出しているが、樹脂が自己乳化している場合には、少なくとも顔料表面の一部は樹脂で被覆されていると考えられる。

【0134】この工程により、固形着色コンパウンドの表面に存在する、酸価を有する皮膜形成性樹脂は、塩基により、徐々に、その酸価の少なくとも一部又は全部が中和され、当該コンパウンドの固体形状から、混合物は懸濁状態となる。

【0135】懸濁液を得るための攪拌方法としては、公知慣用の手法がいずれも採用でき、例えば1軸のプロペラ型の攪拌翼の他、目的に応じた形状の攪拌翼や攪拌容器を用いて、容易に懸濁可能である。

【0136】懸濁液を得るに当たって、大きなせん断力が働かない単なる混合攪拌では微粒子化しない場合や、顔料が比較的凝集しやすい場合には、更に高せん断力を与えて微粒子の安定化を行っても良い。この場合の分散機として、例えば高圧ホモジナイザーや、商品名マイクロフルイダイザーやナノマイザーで知られるビーズレス分散装置等を用いるのが、顔料の再凝集が少なく好ましい。

【0137】例えば、コンパウンドとして、〈2〉の懸濁工程で、比較的小粒径に分散した顔料懸濁液が得られる場合には、次いで直ちに〈3〉の再沈殿工程を行うことが出来る。一方、コンパウンドとして、顔料として有機顔料を用いて得た固形着色コンパウンドを用いる場合やカーボンブラック等の無機顔料を用いた固形着色コンパウンドを用いる場合には、〈2〉の懸濁工程と〈3〉の再沈殿工程との間に、前者コンパウンドから得る懸濁液をより分散安定性を増すためや、後者コンパウンドから得る顔料懸濁液中の顔料微粒子をより小粒径化するために、高せん断力下に当該懸濁液をさらして分散する工程を設けることが好ましい。

【0138】〈3〉顔料懸濁液中に溶解している皮膜形成性樹脂成分を、顔料表面に沈着させる。(再沈殿工程)

【0139】こうすることにより、顔料懸濁液中に溶解している皮膜形成性樹脂成分を、顔料表面に沈着させてマイクロカプセルを得る。

【0140】本工程は、前記懸濁工程で得られた顔料懸濁液中の顔料表面に、当該懸濁液中に存在する溶解樹脂成分を沈着させる工程である。

【0141】本工程の「再沈殿」とは、顔料、或いは当

該溶解樹脂が顔料表面に吸着した半カプセル状態の粒子を懸濁液の液媒体から、分離沈降させることを意味するものではない。従って、この工程で得られるものは、固形成分と液体成分とが明らかに分離した単なる混合物ではなく、当該溶解樹脂や分散樹脂が顔料表面に被覆したマイクロカプセルが懸濁液の液媒体に安定的に分散した着色微粒子（着色マイクロカプセル）水性分散液である。

【0142】すなわち、顔料懸濁液中のフリーの顔料表面及び／又は自己水分散性樹脂で表面が被覆された顔料微粒子表面への溶解樹脂の沈着は、フリーの顔料及び／又は自己水分散性樹脂で表面が被覆された顔料微粒子が、水性媒体中に分散された状態で行われる。

【0143】この懸濁工程の顔料懸濁液中のフリーの顔料表面及び／又は自己水分散性樹脂で表面が被覆された顔料微粒子表面への溶解樹脂の沈着は、溶解樹脂成分の水性媒体への樹脂成分の溶解度を低下させることにより行うことが出来る。

【0144】溶解樹脂成分の水性媒体への樹脂成分の溶解度を低下させる方法としては、樹脂成分を溶解している水性媒体に、当該樹脂に対する貧溶媒を必要量加えるか、当該水性媒体中に含まれる樹脂成分を溶解する化学成分を系内から必要量排除する方法が一般的である。こうすることにより、溶解している樹脂は、系内に分散している、フリーの顔料微粒子の表面及び／又は自己水分散性樹脂で表面が被覆された顔料微粒子の表面へ優先的に接近していき、当該各表面に堆積しそこに押しつけられるかの様に沈着する。

【0145】この懸濁工程の顔料懸濁液中の顔料表面への溶解樹脂の沈着は、例えば、①少なくとも一部、当該皮膜形成性樹脂が溶解している顔料懸濁液に、当該樹脂に対して貧溶媒として機能する水性媒体を加えて行うか、及び／又は、②顔料懸濁液から有機溶剤を除去して行うことによって容易に行うことが出来る。

【0146】着色マイクロカプセル表面への樹脂の沈着は、例えば、①少なくとも一部、当該皮膜形成性樹脂が溶解及び／又は分散している顔料懸濁液に、当該樹脂に対して貧溶媒として機能する水性媒体を加えて行うか、及び／又は、②顔料懸濁液から有機溶剤を除去して行うことによって容易に行うことが出来る。

【0147】しかしながら、顔料懸濁液に、当該樹脂に対して貧溶媒として機能する水性媒体を加えて行う方法が、凝集物も少なく好ましい。再沈殿は懸濁液を緩く攪拌しながら水性媒体を滴下することによって、凝集物の発生を防止しながら顔料表面に樹脂を確実に沈着（再沈殿）させることが可能となる。

【0148】上記沈着を行うに当たっては、上記①少なくとも一部、当該皮膜形成性樹脂が溶解及び／又は分散している顔料懸濁液に、当該樹脂に対して貧溶媒として機能する水性媒体を加えた後に、②顔料懸濁液から有機

溶剤を除去して行う様にするのが好ましい。

【0149】また得られた分散液の乾燥を防止するため、乾燥防止剤を水性媒体中に前もって存在させておくか、再沈殿後に添加することが好ましい。

【0150】最終的に得られる着色微粒子分散液をジェットインクとして用いる場合には、ジェットインクとして、目詰まりがなく安定した噴射を実現する様にする。

【0151】こうして得られた分散液をインクジェット用記録液として用いる場合には、平均粒子径をサブミクロンオーダー（ $1\mu\text{m}$ 未満）とする。

【0152】本発明の着色微粒子水分散液製造方法によって得られる、サブミクロンオーダーの着色微粒子水分散液は、インクジェット記録用水性インクとして用いると、分散安定性、噴射特性に優れたインクジェット適性を示す。後に詳述するが、本発明の着色微粒子水分散液製造方法をこれに適用する場合、（2）の懸濁工程における懸濁液が乾燥防止剤を含有させることにより、極めて分散安定性に優れた懸濁液や水分散液さらには、水性インクが得られる。

【0153】この様にして、上記〈1〉混練工程〈2〉懸濁工程〈3〉再沈殿工程によって、所望の粒子径の着色微粒子が得られるが、通常その平均粒子径範囲は、 0.01 以上～ $1\mu\text{m}$ 未満である。

【0154】〈4〉再沈殿工程で得られたマイクロカプセル分散液からの低沸点有機溶剤の除去及び／または濃縮（脱溶剤工程）

【0155】再沈殿工程で得られた着色微粒子水分散液はそのまま用いることもできるが、共存している有機溶剤の影響で着色微粒子が膨潤状態にある場合が多いため、保存安定性をより向上させるためや、より火災や公害に対する安全性を高めるために、脱溶剤を行うことが好ましい。

【0156】この様にして除去された有機溶剤は、例えば連続生産を目的とする場合には、焼却することなく、閉鎖系にてリサイクルして再利用することも出来る。

【0157】この〈1〉～〈4〉の工程を経て得た、着色微粒子（着色マイクロカプセル）水性分散液は、その調製に用いた樹脂と顔料に由来する全成分が、専ら「着色マイクロカプセル」のみからなる水性分散液となり、「フリーの顔料微粒子」、「皮膜形成性樹脂のみの粒子」及び「溶解した皮膜形成性樹脂」の三者を実質的に含まないものである。しかしながら、溶解した皮膜形成性樹脂成分をゼロとするのは極めて困難なため、通常その含有率は分散液構成全成分中 0.01 質量%以上となるのが一般的である。

【0158】こうして得られた分散液は、通常、顔料が皮膜形成性樹脂で被覆された着色マイクロカプセルと、分散媒のみから実質的になる。分散液中の着色マイクロカプセルの含有率は、それと分散媒の合計に対して、通常、 $10\sim40$ 質量%とする。勿論、これまでの工程で

各種添加剤を含めた場合には、分散液中にはそれも含まれる。

【0159】本発明では、顔料微粒子(a)がカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂(b)で被覆されて成る着色微粒子(d)が水性媒体中に分散して成るジェットインクにおいて、(1)前記着色微粒子(d)がその表面に第4級化されたカルボキシル基を有し、且つ、0.5 μ m以下の体積平均粒径を有すること、(2)「乾燥インクの再分散液中の着色微粒子(d)の体積平均粒径の増加率」が50パーセント以下であること、を特徴とするジェットインクを得るが、この様な特性のインクを容易に得ることが出来る点で、次の製造方法を採用するのが好適である。

【0160】(1)(i)顔料とカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂(b)とを混練して成る着色コンパウンド(V)と、(ii)水と、皮膜形成性樹脂(b)を溶解し得る有機溶媒(e)とから成る水性媒体(W)と、(iii)塩基性化合物(c)とを、均一に混合することによって、(2)顔料微粒子(a)がカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂(b)で被覆され、且つ、その被覆表面に第4級化されたカルボキシル基を有する着色微粒子(d)が、水性媒体(W)に分散して成る着色微粒子の分散液(X)を製造し、次いで、(3)この着色微粒子の分散液(X)に、皮膜形成性樹脂(b)の貧溶媒を加えることによって、着色微粒子の分散液(X)の水性媒体中に溶解した皮膜形成性樹脂(b)を、着色微粒子(d)の表面に析出させ、次いで、分散液(X)から有機溶媒(e)を除去する、ことを特徴とするジェットインク用着色微粒子の分散液の製造方法。

【0161】勿論、上記(3)の工程は、分散液(X)中に、第4級化されたカルボキシル基(即ち、塩構造)を形成して溶解した皮膜形成性樹脂が存在しない場合や、分散液(X)に分散している着色微粒子(d)の分散安定性が良好な場合には、敢えて皮膜形成性樹脂(b)の貧溶媒を加える必要はなく、有機溶媒(e)を除去してやるだけでもよい。

【0162】〈5〉インク工程

前記〈4〉工程によって得られる、水以外の液媒体を全く含まないか、或いはほとんど含まない、サブミクロンオーダーの着色微粒子水性分散液は、そのままで基本的にインクジェット記録用水性インクとして用いることが出来る。

【0163】得られた分散液は、更に、分散安定性、噴射特性を考慮してインクの調整を行うことが好ましい。

【0164】通常は後述する様に、例えば所望の粒径のフィルターに通過させ濾過して、インクジェット記録装置のノズル径よりも小さい粒子のみが液媒体に分散したインクジェット記録用水性インクとして使用に供される。

【0165】インクの調整は、例えば、前記乾燥防止剤

や浸透性有機溶剤の添加、濃度調整・粘度調整の他、pH調整剤、分散・消泡・紙への浸透のための界面活性剤、防腐剤、キレート剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を必要に応じて添加することができる。但し、各種添加剤は、着色マイクロカプセルの表面に存在する皮膜形成性樹脂を溶解しないものを選択して専らその様な性質のもののみを用いるか、同樹脂を溶解しうるものであっても実質溶解しない様な濃度にその使用量を極力最小限に止める等の工夫が必要である。

【0166】また、被記録媒体がガラス・金属・フィルムの様な不浸透性以外のもの(浸透性被記録媒体)の場合には、噴射安定性に影響を及ぼさない程度に、皮膜形成性樹脂とは異なる、他の水溶性樹脂も添加することもできる。

【0167】また、粗大粒子によるノズル目詰まり等を回避するために、通常は、〈4〉の脱溶剤工程後に遠心分離やフィルターろ過により粗大粒子を除去するか、〈5〉のインク工程でインク調整後に所望の粒径のフィルターで濾過する。

【0168】本発明の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインクは、例えばピエゾ方式やオンデマンド方式等の公知慣用のインクジェット記録方式のプリンターに採用することが出来る。また、同インクは、公知慣用の被記録材料、例えば紙、樹脂コート紙、インクジェット記録用専用紙、ガラス、金属、フィルム、陶磁器等に画像を形成する際に使用することが出来る。

【0169】本発明の着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインクは、透明性、発色性、分散安定性に優れており、インクジェット記録以外に、他のインク一般、塗料、カラーフィルターへの応用が可能である。

【0170】

【発明の実施の形態】本発明は次の実施形態を含む。

1. 下記工程にて得られた、インクジェット記録装置のノズル径よりも小さい着色微粒子水分散液からなる、ノズルの目詰まりの無い安定した噴射を実現し、保存時の分散安定性、印刷物の耐水性の良好な、着色微粒子分散型水性ジェットインク。

〔1〕酸価を有する皮膜形成性樹脂に少なくとも顔料を分散して固形着色コンパウンドを得る樹脂着色工程。

〔2〕少なくとも、水、皮膜形成性樹脂を溶解する有機溶媒、水溶性樹脂成分が最小限となる量の塩基、前記樹脂着色工程で得られた固形着色コンパウンドを混合し、皮膜形成樹脂が自己水分散しかつ少なくとも樹脂の一部が溶解するように調整した顔料懸濁液を得る懸濁工程。

〔3〕樹脂に対して貧溶媒として機能する水性媒体を加えた後、樹脂を溶解する有機溶媒を前記懸濁液から脱溶媒して、前記懸濁工程で得られた顔料懸濁液中の顔料表面に、溶解樹脂成分を沈着させ、水溶性樹脂成分が最小限となる様にする再沈殿工程。

【0171】2. 顔料を自己水分散性の皮膜形成性樹

脂で被覆した着色マイクロカプセルを水性媒体中に含むインクであって、インク中に溶解する皮膜形成性樹脂成分が、0.01～2質量%であることを特徴とする着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【0172】3. 顔料を自己水分散性の皮膜形成性樹脂で被覆した着色マイクロカプセルを水性媒体中に含むインクであって、インク中に溶解する皮膜形成性樹脂成分が、0.1～1質量%であることを特徴とする着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【0173】4. 顔料を自己水分散性の皮膜形成性樹脂で被覆した着色マイクロカプセルを水性媒体中に含むインクであって、インク中に溶解する皮膜形成性樹脂成分の絶対含有率が、0.01～2質量%であることを特徴とする着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【0174】5. 顔料を自己水分散性の皮膜形成性樹脂で被覆した着色マイクロカプセルを水性媒体中に含むインクであって、インク中に溶解する皮膜形成性樹脂成分の絶対含有率が、0.1～1質量%であることを特徴とする着色マイクロカプセル分散型水性ジェットインク。

【0175】6. pHが7.5～9.0である上記1、2、3、4及び5記載のインク。

【0176】7. 自己水分散性の皮膜形成性樹脂が、重量平均分子量が3万～10万である上記1、2、3、4、5及び6記載のインク。

【0177】8. 着色マイクロカプセルが、下記工程を順に行って得たものである、上記2、3、4、5、6及び7記載のインク。

〔1〕酸価を有する皮膜形成性樹脂に少なくとも顔料を分散して固形着色コンパウンドを得る樹脂着色工程。

〔2〕少なくとも、水、皮膜形成性樹脂を溶解する有機溶媒、塩基、前記樹脂着色工程で得られた固形着色コンパウンドを混合し、皮膜形成樹脂が自己水分散しかつ少なくとも樹脂の一部が溶解するように調整した顔料懸濁液を得る懸濁工程。

〔3〕前記懸濁工程で得られた顔料懸濁液中の顔料表面に、溶解樹脂成分を沈着させる再沈殿工程。

【0178】9. 着色マイクロカプセルが、下記工程を順に行って得たものである、上記2、3、4、5、6及び7記載のインク。

〔1〕酸価を有する皮膜形成性樹脂に少なくとも顔料を分散して固形着色コンパウンドを得る樹脂着色工程。

〔2〕少なくとも、水、皮膜形成性樹脂を溶解する有機溶媒、塩基、前記樹脂着色工程で得られた固形着色コンパウンドを混合し、皮膜形成樹脂が自己水分散しかつ少なくとも樹脂の一部が溶解するように調整した顔料懸濁液を得る懸濁工程。

〔3〕前記懸濁工程で得られた顔料懸濁液中の顔料表面に、溶解樹脂成分の水性媒体への樹脂成分の溶解度を低

下させることにより、溶解樹脂成分を沈着させる再沈殿工程。

【0179】10. 着色マイクロカプセルが、下記工程を順に行って得たものである、上記2、3、4、5、6及び7記載のインク。

〈1〉酸価を有する皮膜形成性樹脂に少なくとも顔料を分散して固形着色コンパウンドを得る樹脂着色工程。

〈2〉少なくとも、水、皮膜形成性樹脂を溶解する有機溶媒、塩基、前記樹脂着色工程で得られた固形着色コンパウンドを混合し、皮膜形成樹脂が自己水分散しかつ少なくとも樹脂の一部が溶解するように調整した顔料懸濁液を得る懸濁工程。

〈3〉前記懸濁工程で得られた顔料懸濁液中の顔料表面に、溶解樹脂に対して貧溶媒として機能する水性媒体を加え、有機溶剤を当該懸濁液から除去して、前記懸濁工程で得られた顔料懸濁液中の顔料表面に、溶解樹脂成分を沈着させる再沈殿工程。

【0180】11. 着色マイクロカプセルが、下記工程を順に行って得たものである、上記2、3、4、5、6及び7記載のインク。

〈1〉酸価を有する皮膜形成性樹脂に少なくとも顔料を分散して固形着色コンパウンドを得る樹脂着色工程。

〈2〉少なくとも、水、皮膜形成性樹脂を溶解する有機溶媒、塩基、前記樹脂着色工程で得られた固形着色コンパウンドを混合し、皮膜形成樹脂が自己水分散しかつ少なくとも樹脂の一部が溶解するように調整した顔料懸濁液を得る懸濁工程。

〈3〉前記懸濁工程で得られた顔料懸濁液中の顔料表面に、溶解樹脂に対して貧溶媒として機能する水性媒体を加えて被膜形成させた後、樹脂を溶解する有機溶媒を当該懸濁液から脱溶媒して、前記懸濁工程で得られた顔料懸濁液中の顔料表面に、溶解樹脂成分の水性媒体への樹脂成分の溶解度を低下させることにより溶解樹脂成分を沈着させる再沈殿工程。

【0181】12. 顔料と酸価を有する皮膜形成性樹脂とが、同一質量か、顔料質量が当該樹脂の質量の±15%の質量となる様に両者を用いる上記1、2、3、4、5、6、7、8、9、10及び11記載のインク。

【0182】13. 自己水分散性の皮膜形成性樹脂が、酸価50～180mg・KOH/gの酸基を有する樹脂の、酸基の60モル%相当量以下の中和率で中和したものである上記2、3、4、5、6及び7記載のインク。

【0183】14. 酸価を有する皮膜形成性樹脂が、酸価50～180mg・KOH/gの酸基を有する樹脂であり、塩基で、酸基の60モル%相当量以下の中和率となる様に中和する上記1、8、9、10及び11記載のインク。

【0184】15. 顔料微粒子(a)がカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂(b)で被覆されて成る着色

微粒子 (d) が水性媒体中に分散して成るジェットインクにおいて、(1) 前記着色微粒子 (d) がその表面に第 4 級化されたカルボキシル基を有し、且つ、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の体積平均粒径を有すること、(2) 「乾燥インクの再分散液中の着色微粒子 (d) の体積平均粒径の増加率」が 50 パーセント以下であること、を特徴とするジェットインク。

【0185】16. 水性媒体中に溶解した皮膜形成性樹脂 (b) の量がインク重量に対して 2% 以下である上記 15 記載のジェットインク。

【0186】17. 「乾燥インクの再分散液中の着色微粒子 (d) の粒子径の度数分布」における標準偏差値が 0.15 以下である、上記 15 及び 16 記載のジェットインク。

【0187】18. カルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂 (b) が 50～180 の酸価を有し、その一部または全部が有機アミン化合物で第 4 級アンモニウム塩とされている、上記 15、16、17 記載のジェットインク。

【0188】19. (1) (i) 顔料とカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂 (b) とを混練して成る着色コンパウンド (V) と、(ii) 水と、皮膜形成性樹脂

(b) を溶解し得る有機溶媒 (e) とから成る水性媒体 (W) と、(iii) 塩基性化合物 (c) とを、均一に混合することによって、(2) 顔料微粒子 (a) がカルボキシル基を有する皮膜形成性樹脂 (b) で被覆され、且つ、その被覆表面に第 4 級化されたカルボキシル基を有する着色微粒子 (d) が、水性媒体 (W) に分散して成る着色微粒子の分散液 (X) を製造し、次いで、(3) 分散液 (X) から有機溶媒 (e) を除去する、ことを特徴とするジェットインク用着色微粒子の分散液の製造方法。

【0189】20. 着色微粒子の分散液 (X) に、皮膜形成性樹脂 (b) の貧溶媒を加えることによって、着色微粒子の分散液 (X) の水性媒体中に溶解した皮膜形成性樹脂 (b) を、着色微粒子 (d) の表面に析出させ、次いで、分散液 (X) から有機溶媒 (e) を除去する、上記 19 記載の製造方法。

【0190】21. モノアルコールのプロピレンオキシド 1 モル単独付加体を用いる上記 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 及び 20 記載のインク。

【0191】22. 炭素原子数 1～6 のモノアルコールのプロピレンオキシド 10～40 モル単独付加体を用いる上記 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20 及び 21 記載のインク。

【0192】23. 炭素原子数 4～8 のモノアルコールのエチレンオキシド 1 モル単独付加体を含有してなる上記 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、1

1、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21 及び 22 記載のインク。

【0193】24. モノアルコールのプロピレンオキシド 1 モル単独付加体、炭素原子数 1～6 のモノアルコールのプロピレンオキシド 10～40 モル単独付加重合体、炭素原子数 4～8 のモノアルコールのエチレンオキシド 1 モル単独付加体からなる群から選ばれる少なくとも 2 つ以上を含有してなる上記 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22 及び 23 記載のインク。

【0194】25. 顔料が、カーボンブラック、フタロシアニン顔料、ハロゲン化フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、ベンズイミダゾロン顔料、ベリノン顔料、イソインドリノン顔料のいずれか 1 種である上記 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23 及び 24 記載のインク。

【0195】26. $0.5 \mu\text{m}$ を越える粗大粒子を分散液から除去する工程を含む、19、20、21、22、23、24 及び 25 記載のジェットインクの製造方法。

【0196】本発明の好適な実施の形態を、インクジェット記録用インクに適用した場合を例にして説明すると、以下の通りである。

(1) カルボキシル基に基づく酸価 50～180 を有する、重量平均分子量 1～10 万の皮膜形成性スチレン（メタ）アクリル酸共重合体樹脂に、顔料を二本ロールを用いて分散して、固形着色コンパウンドを得る。

【0197】(2) 水、前記樹脂を溶解する低沸点の有機溶剤にメチルエチルケトンを中心として、前記水とメチルエチルケトンに対して助溶剤として機能する低沸点の水溶性有機溶剤としてイソプロピルアルコールを併用して、塩基として前記皮膜形成性樹脂の酸基の 60 モル% 相当量以下の中和率となる、前記皮膜形成性樹脂を自己水分散性とするに足る量のアルコールアミン、乾燥防止剤としてグリセリンを各々含む、水を主液媒体とする溶液を調製し、それに、前記 (1) の固形着色コンパウンドのチップを混合し、攪拌によって顔料懸濁液を得る。より好適には懸濁液を、高せん断力を与えることが出来、より充分な懸濁状態が得られる分散機であるナノマイザー（商標）を用いて、再凝集が無い様に、さらに微粒子化を行う。

【0198】(3) 顔料懸濁液を攪拌しながら、グリセリンを含む水溶液を滴下し、顔料と皮膜形成性樹脂に由来する成分が、実質的に平均粒子径 0.01 以上 $1 \mu\text{m}$ 未満の着色微粒子（着色マイクロカプセル）のみからなる水性分散液を得る。この分散液中に溶解している皮膜形成性樹脂成分の含有率を $0.1 \sim 1$ 質量% とする。

【0199】(4) 得られた着色微粒子水性分散液が

10

20

30

40

50

ら、メチルエチルケトンとイソプロピルアルコールを留去し、インクベースとする。

【0200】(5)インクベースに、インク調整用薬剤を加え、濃度・物性を調整した後、ろ過を行い、当該着色マイクロカプセルが顔料換算で0.5~20質量%、pH7.5~11のインクジェット記録用水性インクとする。このインク中に溶解している皮膜形成性樹脂成分の含有率も0.1~1質量%とする。

【0201】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中における「部」は『質量部』を表わす。尚、実施例等において、着色微粒子(着色マイクロカプセル)の粒子径は、上記した「リーズ アンド ノースラップ社製マイクロトラック粒度分析計を用いた。また、上記着色微粒子の体積平均粒径S2の測定を行うに当たっては、いずれの場合も、明細書で定義したホールを表面上に設けたスライドガラスを用いた。

【0202】実施例1(マゼンタインク例)

キナクリドン顔料8部とスチレン-アクリル酸-メタアクリル酸樹脂(スチレン/アクリル酸/メタアクリル酸=77/10/13;分子量5万・酸価160)8部の二本ロール混練物16部を、水46部、グリセリン4部、トリエタノールアミン1.7部(酸基の50モル%相当量)、メチルエチルケトン18部、イソプロピルアルコール8部の混合溶液に入れ、室温で3時間攪拌し、更に分散機ナノマイザー(ナノマイザー社製)を用いて圧力98MPaで分散処理を行い、顔料懸濁液を得た。

【0203】得られた懸濁液93.7部に、攪拌しながら、グリセリン6部と水69部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、マゼンタ色着色微粒子水分散液を得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコール及び水の一部を留去し、最終のマゼンタ色着色微粒子水分散液を得た。

【0204】この水分散物92部に乾燥防止剤であるグリセリン3部、浸透剤であるプロピレングリコールプロピルエーテル5部を加え、インク中の着色マイクロカプセルの顔料換算で、濃度が2.7質量%になるように調整・攪拌した後、1μmフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0205】得られた水性インク中のマイクロカプセルは0.15μmの平均粒子径を有しておりそのpHは8.4であった。水性インクを超遠心分離機を用いて加速度9.8km/s²・3時間の遠心条件でマイクロカプセル粒子を沈降させ、得られた沈降物を105℃のオーブンで140時間乾燥させて、皮膜形成性樹脂と顔料のみとした後、熱分析装置で樹脂と顔料の比を求め、インク中に溶解している皮膜形成性樹脂分のみを求めたところ、0.4質量%であった。

【0206】このインク100部にブタノールのプロピレンオキシド付加重合体(プロピレンオキシド平均付加モル数17.7)を0.1部加え十分に攪拌してインクを得た。得られた水性インク中のマイクロカプセルは0.15μmの平均粒子径を有しておりそのpHは8.4であった。

【0207】このインクは、室温で1年間の保管後も凝集物もなく安定な分散を示し、ピエゾ式インクジェットプリンターを用いた印字は、上記ブタノールのプロピレンオキシド付加重合体を添加しない上記インクよりも更に安定しており、得られた印刷物は滲みもなく鮮やかなマゼンタ色(印刷濃度1.30)を示し、しかも印刷直後の記録紙を精製水に24時間浸漬した後の印刷濃度は1.30で印刷前と全く変化がなかった。

【0208】実施例2(マゼンタインク例2)

実施例1のインク100部にエチレングリコールヘキシルエーテルを1部加え十分に攪拌してインクを得た。

【0209】得られた水性インク中のマイクロカプセルは0.15μmの平均粒子径を有しておりそのpHは8.4であった。実施例1と同様にしてインク中に溶解している皮膜形成性樹脂分を求めたところ、0.6質量%であった。

【0210】このインクは、室温で1年間の保管後も凝集物もなく安定な分散を示し、ピエゾ式インクジェットプリンターを用いた印字は実施例1よりも更に安定しており、記録紙に印刷直後の乾燥はと比較して著しく速く瞬間的であった。得られた印刷物は適度な滲みを示し、上記ブタノールのプロピレンオキシド付加重合体を含まない様に実施例1を変更したインク及び実施例1と比較してベタ印刷部の滑らかさに優れており、鮮やかなマゼンタ色(印刷濃度1.35)を示し、しかも印刷直後の記録紙を精製水に24時間浸漬した後の印刷濃度は1.35で印刷前と全く変化がなかった。

【0211】実施例3(シアンインク例)

C. I. ピグメントブルー-15:4の8部とスチレン-アクリル酸-メタアクリル酸樹脂(スチレン/アクリル酸/メタアクリル酸=77/10/13;分子量5万・酸価160)8部の二本ロール混練物16部を、水46部、グリセリン4部、トリエタノールアミン1.7部(酸基の50モル%相当量)、メチルエチルケトン18部、イソプロピルアルコール8部の混合溶液に入れ、室温で3時間攪拌し、更に分散機ナノマイザー(ナノマイザー社製)を用いて圧力98MPaで分散処理を行い、顔料懸濁液を得た。

【0212】得られた懸濁液93.7部に、攪拌しながら、グリセリン6部と水69部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、シアン色着色微粒子水分散液を得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコール及び水の一部を留去し、最終のシアン色着色微粒子水分散液を得

た。

【0213】この水分散物92部に乾燥防止剤であるグリセリン3部、浸透剤であるプロピレングリコールプロピルエーテル5部を加え、インク中の着色マイクロカプセルの顔料換算で、濃度が2.5質量%になるように調整・攪拌した後、1 μ mフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0214】得られた水性インク中のマイクロカプセルは0.17 μ mの平均粒子径を有しておりそのpHは8.6であった。実施例1と同様にしてインク中に溶解している皮膜形成性樹脂分を求めたところ、0.2質量%であった。

【0215】このインクは、室温で1年間の保管後も凝集物もなく安定な分散を示し、ピエゾ式インクジェットプリンターを用いた印字は安定しており、得られた印刷物は滲みもなく鮮やかなシアン色（印刷濃度1.30）を示し、しかも印刷直後の記録紙を精製水に24時間浸漬した後の印刷濃度は1.30で印刷前と全く変化がなかった。

【0216】得られたインクはガラス容器で室温環境1年間放置しても分散性が良好で凝集物の発生もなく、ピエゾ式インクジェットプリンターを用いて噴射試験をした結果、ノズル目詰まりもなく、安定な噴射が可能で、得られた普通紙印刷物は鮮やかで、耐水性にも優れていた。

【0217】実施例4（イエローインク例）

C. I. ピグメントイエロー151の8部とスチレン-アクリル酸-メタアクリル酸樹脂（スチレン/アクリル酸/メタアクリル酸=77/10/13；分子量5万・酸価160）8部の二本ロール混練物16部を、水46部、グリセリン4部、トリエタノールアミン1.7部（酸基の50モル%相当量）、メチルエチルケトン18部、イソプロピルアルコール8部の混合溶液に入れ、室温で3時間攪拌し、更に分散機ナノマイザー（ナノマイザー社製）を用いて圧力98MPaで分散処理を行い、顔料懸濁液を得た。

【0218】得られた懸濁液93.7部に、攪拌しながら、グリセリン6部と水69部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、イエロー色着色微粒子水分散液を得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコール及び水の一部を留去し、最終のイエロー色着色微粒子水分散液を得た。

【0219】この水分散物92部に乾燥防止剤であるグリセリン3部、浸透剤であるプロピレングリコールプロピルエーテル5部を加え、インク中の着色マイクロカプセルの顔料換算で、濃度が3.3質量%になるように調整・攪拌した後、1 μ mフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0220】得られた水性インク中のマイクロカプセル

は0.18 μ mの平均粒子径を有しておりそのpHは8.4であった。実施例3と同様にしてインク中に溶解している皮膜形成性樹脂分を求めたところ、0.5質量%であった。

【0221】このインクは、室温で1年間の保管後も凝集物もなく安定な分散を示し、ピエゾ式インクジェットプリンターを用いた印字は安定しており、得られた印刷物は滲みもなく鮮やかな黄色（印刷濃度1.17）を示し、しかも印刷直後の記録紙を精製水に24時間浸漬した後の印刷濃度は1.17で印刷前と全く変化がなかった。

【0222】得られたインクはガラス容器で室温環境1年間放置しても分散性が良好で凝集物の発生もなく、ピエゾ式インクジェットプリンターを用いて噴射試験をした結果、ノズル目詰まりもなく、安定な噴射が可能で、得られた普通紙印刷物は鮮やかで、耐水性にも優れていた。

【0223】実施例5（ブラックインク例）

カーボンブラックの8部とスチレン-アクリル酸-メタアクリル酸樹脂（スチレン/アクリル酸/メタアクリル酸=77/10/13；分子量5万・酸価160）8部の二本ロール混練物16部を、水46部、グリセリン4部、トリエタノールアミン1.7部（酸基の50モル%相当量）、メチルエチルケトン18部、イソプロピルアルコール8部の混合溶液に入れ、室温で3時間攪拌し、更に分散機ナノマイザー（ナノマイザー社製）を用いて圧力98MPaで分散処理を行い、顔料懸濁液を得た。

【0224】得られた懸濁液93.7部に、攪拌しながら、グリセリン6部と水69部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、ブラック色着色微粒子水分散液を得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコール及び水の一部を留去し、最終のブラック色着色微粒子水分散液を得た。

【0225】この水分散物92部に乾燥防止剤であるグリセリン3部、浸透剤であるプロピレングリコールプロピルエーテル5部を加え、インク中の着色マイクロカプセルの顔料換算で、濃度が3.7質量%になるように調整・攪拌した後、1 μ mフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0226】得られた水性インク中のマイクロカプセルは0.09 μ mの平均粒子径を有しておりそのpHは8.5であった。実施例1と同様にしてインク中に溶解している皮膜形成性樹脂分を求めたところ、0.6質量%であった。

【0227】このインクは、室温で1年間の保管後も凝集物もなく安定な分散を示し、ピエゾ式インクジェットプリンターを用いた印字は安定しており、得られた印刷物は滲みもなく純黒に近い黒色（印刷濃度1.32）を示し、しかも印刷直後の記録紙を精製水に24時間浸漬

した後の印刷濃度は 1. 3 5 で印刷前と比較してむしろ濃度が増大した。

【0 2 2 8】尚、各実施例における、調製直後のインク中の着色微粒子の体積平均粒径、「乾燥インクの再分散液の中の着色微粒子の体積平均粒子径の増加率」、体積粒径の標準偏差 (s d) を以下にまとめて表した。

表 1

	調製直後のインク		乾燥インクの再分散液		体積平均粒径の増加率 [(S2/S1)-1] ×100 (%)
	体積平均粒径 S 1 (μm)	体積粒径の標準偏差 (sd1)	体積平均粒径 S 2 (μm)	体積粒径の標準偏差 (sd2)	
実施例 1	0. 1 5	0. 0 5	0. 2 0	0. 0 9	3 3
2	0. 1 5	0. 0 6	0. 2 0	0. 1 0	3 3
3	0. 1 7	0. 0 7	0. 1 8	0. 0 6	6
4	0. 1 8	0. 0 8	0. 2 1	0. 1 0	1 7
5	0. 0 9	0. 0 2	0. 0 9	0. 0 3	0

【0 2 3 1】

【発明の効果】本発明の着色微粒子水分散液製造方法により得られる着色微粒子水分散液中の着色微粒子は微粒子径で、極めて分散安定性に優れており、例えばインクジェット記録用水性インクに適用すると、印刷品質・耐水性・耐光性に優れた樹脂分散型水性インクの特長を殺すことなく、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性を可能にする。

【0 2 3 2】本発明の着色マイクロカプセル分散型水性インクは、インク中に溶解する皮膜形成性樹脂成分を、2 質量%以下となる様にしたので、結果的に、乾燥インクの再分散液の中の着色微粒子の体積平均粒径の増加率が 5 0 % 以下となり、経時分散安定性に優れ、かつ噴射特性、被記録媒体への画像固着性にも優れるという格別顕著な技術的効果を奏する。

【0 2 3 3】従って、インクジェット記録において例えば印刷品質・耐水性・耐光性に優れた樹脂分散型水性インクの特長を殺すことなく、分散安定性に優れ、かつノ

【0 2 2 9】また上記実施例の各インクは、いずれも調製直後のものと、調製直後のものを容器に充填し、密栓して室温で 1 年間放置しても、体積平均粒径の変化は、無いと見なせる程度であった。

【0 2 3 0】

【表 1】

ズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 のインク中の着色微粒子の体積粒径の度数分布図である。

【図 2】実施例 1 のジェットインクを用いた、乾燥インクの再分散液中の着色微粒子の体積粒径の度数分布図である。

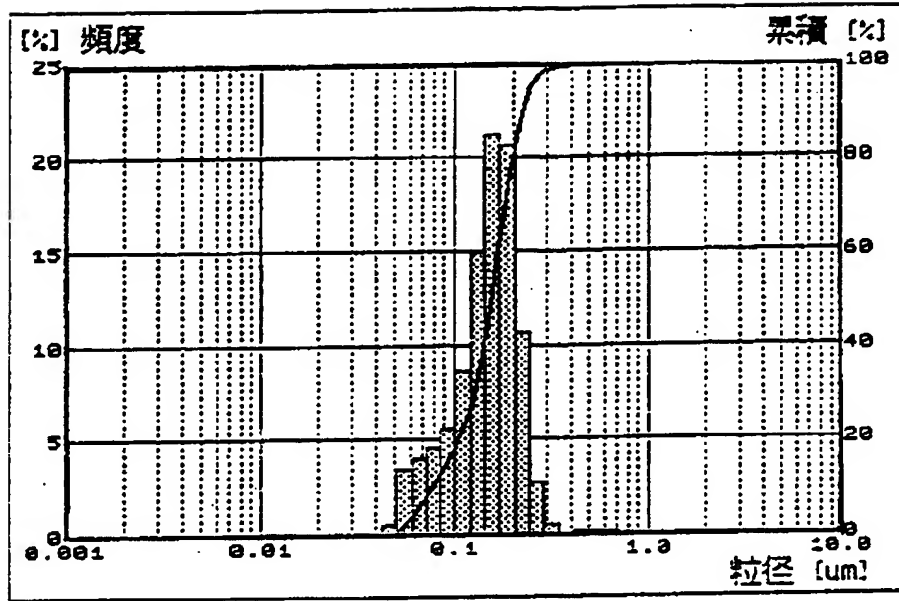
30 【図 3】実施例 3 のインク中の着色微粒子の体積粒径の度数分布図である。

【図 4】実施例 3 のジェットインクを用いた、乾燥インクの再分散液中の着色微粒子の体積粒径の度数分布図である。

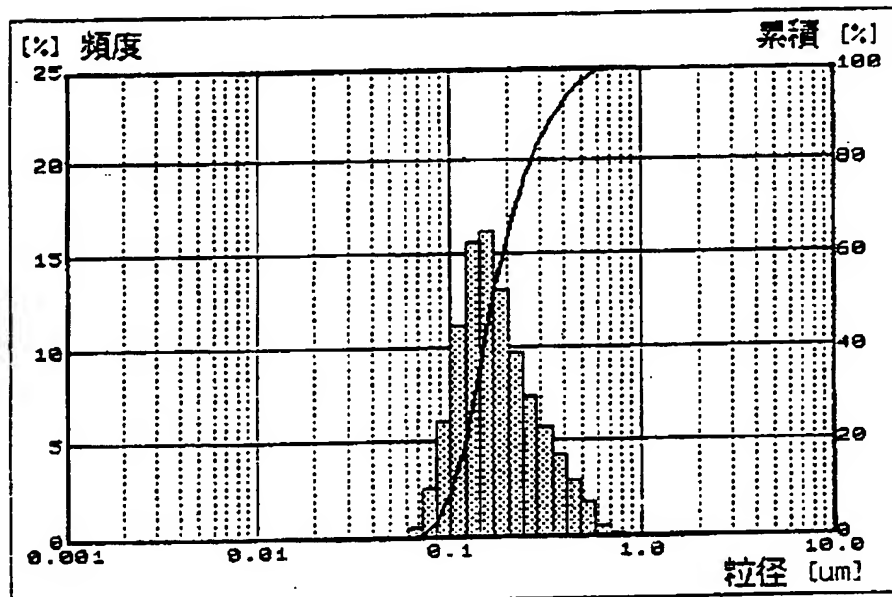
【図 5】実施例 4 のインク中の着色微粒子の体積粒径の度数分布図である。

【図 6】実施例 4 のジェットインクを用いた、乾燥インクの再分散液中の着色微粒子の体積粒径の度数分布図である。

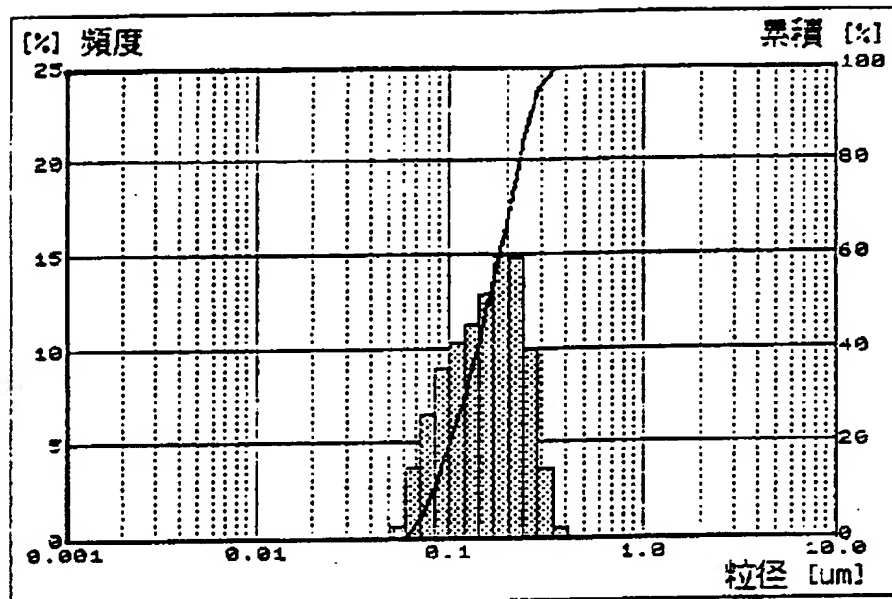
【図 1】



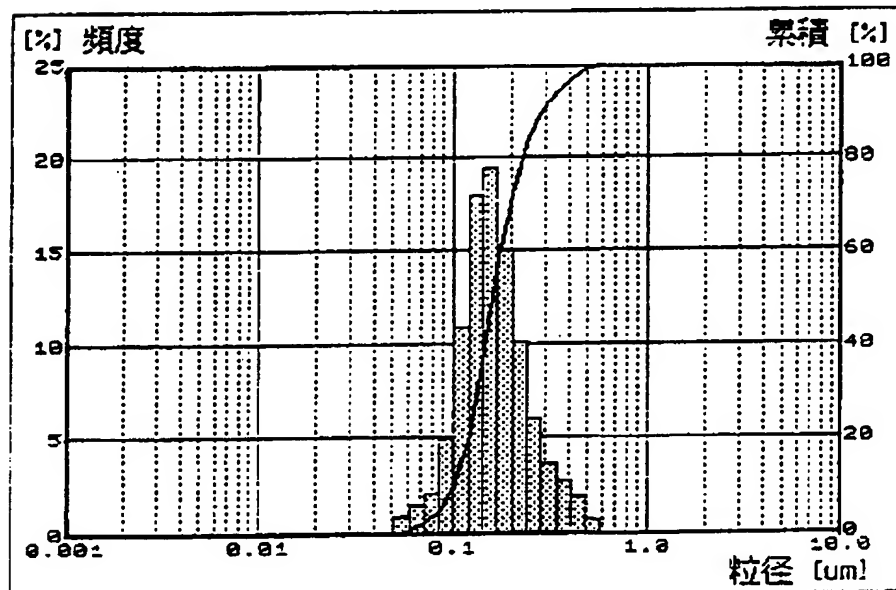
【図 2】



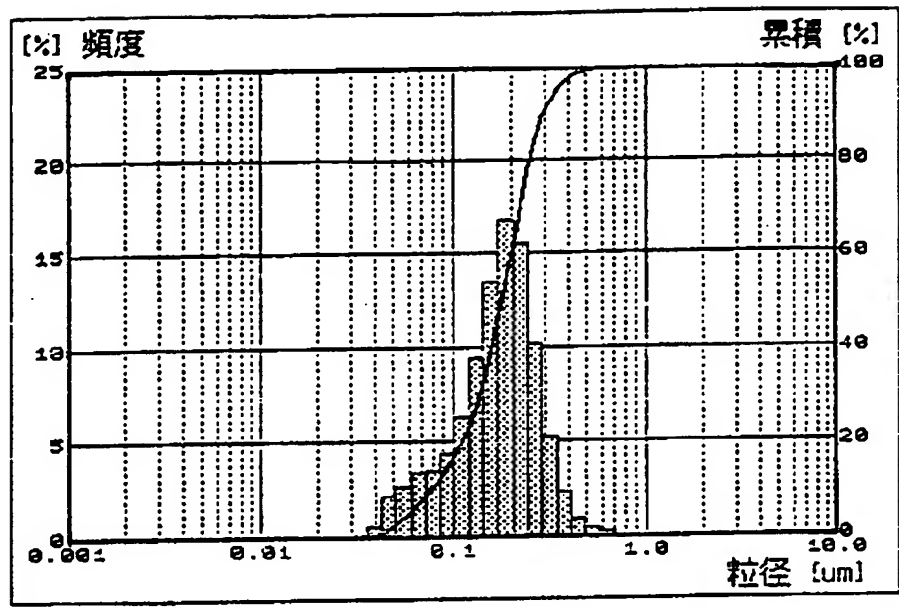
【図3】



【図4】



【図 5】



【図 6】

